KINETIK UND MECHANISMUS DER OXYDATION VON KOHLENMONOXID AN SILBER ALS KATALYSATOR

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg - August - Universität zu Göttingen

vorgelegt von

László Imre
aus Kevermes / Ungarn

Göttingen 1968

KINETIK UND MECHANISMUS DER OXYDATION VON KOHLENMONOXID AN SILBER ALS KATALYSATOR

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
László IMRE
aus Kevermes/Ungarn

Göttingen 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. C. WAGNER

Korreferent: Prof. Dr. W. JOST

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Mai 1968

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Carl WAGNER von August 1966 bis Januar 1968 im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Carl WAGNER bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine ständige Unterstützung und Beratung zu besonderem Dank verpflichtet.

Herrn Klaus WERTHEIM danke ich für die sorgfältige Ausführung der Glasarbeiten.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Problemstellung	1
II. Symbole	7
III. Messung der Geschwindigkeit der Reaktion $O_2(g) \rightleftharpoons 2\ O(ad)$ durch Bestimmung der Geschwindigkeit der inneren Oxydation einer Ag - Cd Legierung	10
1. Allgemeines	10
2. Probenherstellung	12
3. Meßmethode	13
4. Versuchsergebnisse und Auswertung	20
5. Deutung des empirischen Geschwindigkeitsgesetzes	40
IV. Messung der Geschwindigkeit der CO - Oxydation an Ag - Cd Legierungen unter gleichzeitiger Bestimmung der stationären Sauerstoffaktivität	45
1. Allgemeines	45
2. Experimentelles	46
3. Bestimmung der stationären Sauerstoffaktivität $a_O(st)$	48
4. Versuchsergebnisse und Auswertung	50
V. Messung der Geschwindigkeit der CO - Oxydation an reinem Silber	58
VI. Schlußbemerkungen	65
VII. Zusammenfassung	66
VIII. Literatur	67

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0006

I. Problemstellung

Es ist bekannt, daß chemische Reaktionen vielfach nicht durch eine einzige Elementarreaktion zwischen den Ausgangsstoffen zu beschreiben sind, sondern mehrere Einzelreaktionen mit charakteristischen Zwischenstoffen aufeinanderfolgen.

Bereits vor längerer Zeit hat POLÁNYI[1] bei heterogener Katalyse auf die Mitwirkung von Atomen in Adsorptionsschichten hingewiesen. Bei Sauerstoffübertragungsreaktionen an festen metallischen oder oxydischen Katalysatoren bei höheren Temperaturen ist es naheliegend, adsorbierte Sauerstoffatome als Zwischenprodukt anzunehmen. Daher erscheint es unwahrscheinlich, daß die Reaktion $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$ an einem festen Katalysator in einer Stufe als trimolekulare Reaktion abläuft. Stattdessen kann man folgende Teilschritte annehmen, daß zunächst adsorbierte Sauerstoffmoleküle in je 2 Sauerstoffatome dissoziieren

$$O_2(g) = 2\,O(ad) \qquad (1)$$

und alsdann je ein CO Molekül mit einem adsorbierten Sauerstoffatom weiterreagiert

$$2[CO(g) + O(ad) = CO_2(g)] \qquad (2)$$

In Abschnitt III.5 wird allerdings gezeigt, daß Reaktion (1) nicht als einfache Elementarreaktion abläuft, sondern

über Zwischenstufen.

Durch Reaktion (2) werden die nach (1) entstandenen adsorbierten Sauerstoffatome verbraucht. Es können aber auch durch Reaktion von CO mit adsorbierten Sauerstoffmolekülen zusätzlich Sauerstoffatome gebildet werden,

$$CO(g) + O_2(ad) = CO_2(g) + O(ad) \qquad (3)$$

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die Geschwindigkeit einzelner Teilreaktionen des vorstehenden Reaktionsschemas gesondert zu bestimmen, um zu prüfen, inwieweit die Gesamtreaktion zwischen CO und O_2 durch das Zusammenspiel der Teilreaktionen (1), (2) und (3) beschrieben werden kann. Aus später dargelegten Gründen wurde Silber als Katalysator gewählt.

Die Prinzipien einer Lösung der vorstehenden Aufgaben sind für Reaktionen anderer Art in vorangehenden Arbeiten[2,3,4,5,6] entwickelt worden. Hierbei ist zu beachten, daß die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen an einem Katalysator nicht nur durch die Konzentrationen bzw. Partialdrucke der Reaktionsteilnehmer in der Gasphase, sondern auch durch den Zustand der Katalysatoroberfläche bestimmt sind, also vor allem die Oberflächenkonzentrationen von adsorbierten Reaktionsteilnehmern und von Zwischenprodukten. Die Aufgabe wird wesentlich vereinfacht, wenn mit einem stationären Zustand der Katalysatoroberfläche gerechnet werden kann, in dem die Bil-

dungsgeschwindigkeit eines Zwischenstoffes gleich dessen Verbrauchsgeschwindigkeit ist. Ein stationärer Zustand ist speziell dann zu erwarten, wenn sich der Katalysator in einem strömenden reagierenden Gemisch befindet und das ankommende Frischgas eine von der Zeit unabhängige Zusammensetzung hat.

In dem vorliegenden Fall handelt es sich um adsorbierte Sauerstoffatome als Zwischenprodukt analog wie bei der von STOTZ[4] untersuchten Katalyse der Wassergasreaktion an Wüstit. An Stelle der Konzentration an adsorbierten Sauerstoffatomen sei deren Aktivität a_O als Meßgröße eingeführt, da sich dieser Wert für einen Katalysator in einem reagierenden Gemisch im allgemeinen einfacher als die Oberflächenkonzentration von O(ad) bestimmen läßt.

Im vorliegenden Falle ist es zweckmäßig, die Sauerstoffaktivität a_O gleich der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} einer virtuell mit der Katalysatoroberfläche nach Reaktion (1) im Gleichgewicht befindlichen Gasphase zu setzen

$$a_O = p_{O_2}^{1/2}(gl,1) \qquad (4)$$

mit der Normierung $a_O = 1\ atm^{1/2}$ für Gleichgewicht mit Sauerstoff von Atmosphärendruck.

Im Sinne einer vorläufigen Arbeitshypothese sei zunächst angenommen, daß nur die Reaktionen (1) und (2) wesentlich sind. Zur Erläuterung des weiteren Gedankengangs sei ferner

angenommen, daß die Nettogeschwindigkeiten v_1 und v_2 der Teilreaktionen (1) und (2) in Mol/cm^{2}sec als Funktionen der Sauerstoffaktivität a_O bei vorgegebener Zusammensetzung der Gasphase bekannt seien. Wie Abb. 1 schematisch zeigt, kann man

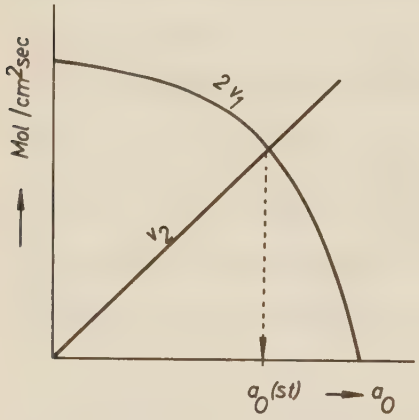

Abb. 1:
Schematische Darstellung der Geschwindigkeiten der Reaktionen (1) und (2) als Funktion der Sauerstoffaktivität a_O in Silber

alsdann die Bildungsgeschwindigkeit an O(ad), 2 v_1, sowie die Verbrauchsgeschwindigkeit v_2 als Funktion von a_O darstellen. Die Kurven für 2 v_1 und v_2 sind in Einklang mit den späteren Versuchsergebnissen schematisch eingezeichnet. Der Schnittpunkt der beiden Kurven entspricht dem oben eingeführten stationären Zustand mit der stationären Sauerstoffaktivität $a_O(st)$. Der Ordinatenwert ist gleich der Bildungsgeschwindigkeit an CO_2 pro Flächeneinheit, $\dot{n}_{CO_2}/A$, wobei A die Oberfläche des Katalysators bezeichnet.

Gemäß Abb. 1 kann man sowohl $a_O(st)$ als auch $\dot{n}_{CO_2}/A$ ablesen und die abgelesenen Werte mit experimentellen Werten

vergleichen, wenn v_1 und v_2 als Funktionen von a_0 bekannt sind. In diesem Sinne ist die Wassergasreaktion an Wüstit als Katalysator von STOTZ[4] untersucht worden.

Falls jedoch lediglich v_1 als Funktion von a_0 durch eine unabhängige Messung bekannt ist und ferner $a_0(st)$ experimentell bestimmt ist, dann kann man an Hand von Abb. 1 gleichfalls den zugehörigen Punkt des stationären Zustandes der Kurve für 2 v_1 erhalten und den Ordinatenwert entsprechend der Geschwindigkeit $v_2 = \dot{n}_{CO_2}/A$ ablesen. Falls der so erhaltene Wert mit dem experimentell gefundenen Wert $\dot{n}_{CO_2}/A$ hinreichend übereinstimmt, so ist gezeigt, daß der Gesamtvorgang $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$ im wesentlichen durch das Zusammenspiel der Teilreaktionen (1) und (2) bestimmt ist. Im Falle mangelnder Übereinstimmung ist hingegen das Reaktionsschema zu modifizieren, zum Beispiel durch Hinzunahme von Reaktion (3), wie in Abschn. IV diskutiert wird.

Der hier entwickelte Gedankengang kann im Prinzip sowohl auf metallische als auch auf oxydische Katalysatoren angewandt werden, vorausgesetzt daß eine unabhängige Messung von v_1 und $a_0(st)$ möglich ist. Speziell bei Oxiden, z.B. NiO, kommen Relaxationsmessungen in Verbindung mit Leitfähigkeitsmessungen in Betracht[7,8].

Für Silber als Katalysator können Messungen der Geschwindigkeit der inneren Oxydation von geeigneten Legierungen im Anfangsstadium benutzt werden. Einzelheiten sind in Abschn. III mitgeteilt. Die Bestimmung der stationären Sauerstoffaktivi-

tät $a_O(st)$ in reagierenden $CO - O_2$ Gemischen an derartigen Silberlegierungen als Katalysator ist gleichfalls möglich mit Hilfe von Messungen der Geschwindigkeit der inneren Oxydation unter Bedingungen einer diffusionsbestimmten Zunahme der Dicke der Zone innerer Oxydation, wie in Abschn. IV.3 beschrieben ist.

Der Temperaturbereich für die Untersuchungen der CO-Oxydation ist nach oben durch die beginnende Homogenreaktion und das Erreichen des Explosionsgebietes des Kohlenoxidknallgases begrenzt. Sämtliche Versuche wurden bei 400°C ausgeführt. Bei dieser Temperatur ist mit einer Bildung von Ag_2O als Oberflächenfilm nicht zu rechnen, da der Zersetzungsdruck von Ag_2O bei etwa 190°C 1 atm erreicht[9]. Bei 400°C erfolgt die Einstellung definierter stationärer Zustände relativ rasch. Das Einsetzen einer merklichen Homogen- oder Wandreaktion konnte nicht festgestellt werden.

II. Symbole

v_1	Nettogeschwindigkeit der Reaktion (1) in Mol $O_2/cm^2 sec$, d.h. Differenz der Geschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktionen,
v_2, v_3	Geschwindigkeiten der CO-Oxydation durch Reaktionen (2) und (3) in Mol $CO_2/cm^2 sec$,
k_1, k_2, k_3	Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (1), (2) bzw. (3),
$\dot{j}_O$	Fluß der Sauerstoffatome in das Innere der Legierung in Mol $O/cm^2 sec$,
c_O^*	Sauerstoffatomkonzentration in der Legierung nächst der Oberfläche in Mol O/cm^3,
$c_O(gl,1)$	Sauerstoffatomkonzentration in Silber im Gleichgewicht mit einem vorgegebenen äußeren Sauerstoffpartialdruck in Mol O/cm^3,
$\eta = c_O^*/c_O(gl,1)$	dimensionslose Variable der Sauerstoffkonzentration,
a_O	Sauerstoffaktivität in Silber, vgl. Gl. (4),
p_{CO}, p_{O_2}, p_{CO_2}	Partialdrucke in der Gasphase,
X	Abstand der Grenze der Zone innerer Oxydation von der äußeren Oberfläche,
k_p	parabolische Geschwindigkeitskonstante für die innere Oxydation einer Ag - Cd Legierung,
$\Gamma_\square$, $\Gamma_{\square\square}$	Zahl der freien Einfach- bzw. Doppelplätze pro Oberflächeneinheit,

$\Gamma_{O_2(-)}$, $\Gamma_{O_2(|)}$ Zahl der pro Oberflächeneinheit adsorbierten Sauerstoffmoleküle parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche,

Γ_O Zahl der pro Oberflächeneinheit adsorbierten Sauerstoffatome,

$N_{Cd}^{(o)}$ Molenbruch des Cadmiums in der Ausgangslegierung,

V_m Molvolumen der Legierung (gleich Molvolumen von reinem Silber) in cm^3/Mol,

c_{Cd}^{o} Konzentration an Cadmium in der Ausgangslegierung in Mol/cm^3,

$N_O^{(s)}$ Sättigungs-Molenbruch des Sauerstoffs in Silber,

n_{O_2} Molzahl an Sauerstoff in der Gasphase,

M_O Atomgewicht des Sauerstoffs,

D_O Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in Silber in cm^2/sec,

A geometrische Gesamtoberfläche des Katalysators,

$\Delta m/A$ Massenzunahme der Probe pro Flächeneinheit in g/cm^2,

t Zeit,

T absolute Temperatur,

R Gaskonstante,

$\dot{V}$ Durchsatzgeschwindigkeit des Gases in cm^3/sec,

X^*	charakteristische Länge für die innere Oxydation einer Ag - Cd Legierung,
t^*	charakteristische Zeit für die innere Oxydation einer Ag - Cd Legierung,
$\xi = X/X^*$	dimensionslose Variable für den Abstand der Front der inneren Oxydationszone von der Oberfläche,
$\vartheta = t/t^*$	dimensionslose Variable der Zeit.

III. Messung der Geschwindigkeit der Reaktion $O_2(g) \rightleftarrows 2\,O(ad)$ durch Bestimmung der Geschwindigkeit der inneren Oxydation einer Ag - Cd Legierung

1. Allgemeines

Beim Erhitzen von Silber mit einem kleinen Zusatz eines unedlen Metalls wie Cd, Mg, Al oder In in Sauerstoff beobachtet man die Erscheinung der inneren Oxydation, d.h., Sauerstoff wird in Silber als Grundmetall atomar gelöst, diffundiert in das Innere und reagiert mit dem unedleren Metall unter Bildung von feindispers verteiltem Oxid des Zusatzmetalls in Silber als Matrix[10]. Im allgemeinen ist die Geschwindigkeit der inneren Oxydation durch die Diffusion des Sauerstoffs in Silber bestimmt, so daß der Vorgang durch ein parabolisches Gesetz beschrieben wird, d.h., es wird gefunden, daß das Quadrat der mikroskopisch bestimmten Dicke X der Zone innerer Oxydation mit Metalloxid proportional der Zeit t ist.

Im Falle kurzer Einwirkungszeiten des Sauerstoffs ist jedoch die zur Zeit t aufgenommene Sauerstoffmenge (und damit auch die Schichtdicke X) proportional der Zeit, wie kürzlich PETHE[11] für Silber mit Zusatz von Indium gezeigt hat. Unter diesen Bedingungen ist die Phasengrenzreaktion $O_2(g) = 2\,O(\text{in Ag})$ zeitbestimmend, die ihrerseits wieder in die Teil-

schritte

$$O_2(g) \rightleftarrows O_2(ad) \rightleftarrows 2\,O(ad) \rightleftarrows 2\,O(\text{in Ag})$$

aufgegliedert werden kann. Es liegt die Annahme nahe, daß hierbei der Teilschritt $O_2(ad) \rightleftarrows 2\,O(ad)$ zeitbestimmend ist, so daß die Untersuchung der Anfangsgeschwindigkeit der inneren Oxydation von Silberlegierungen Aufschluß über die Geschwindigkeit der obigen Teilreaktion (1) für die CO Oxydation geben kann.

Für diese Messungen wurde eine Legierung von Silber mit einem Molenbruch an Cd von etwa $N_{Cd}^{(o)} = 0{,}01$ benutzt.

Für die Wahl von Cd als unedlerem Metall waren folgende Gründe bestimmend.

a) Im System Cd - O tritt allein das Oxid CdO auf.

b) CdO kristallisiert im Kochsalzgitter.

c) Das Löslichkeitsprodukt von CdO in Silber als Lösungsmittel ist nicht extrem klein, daher sind die gebildeten Oxidteilchen nicht extrem klein[12].

Um das Löslichkeitsprodukt LP des Cadmiumoxids zu berechnen, hat man die Gleichung

$$CdO(s) = Cd(\text{Legierung}) + 1/2\ O_2(g)$$

mit der Gleichgewichtsbedingung

$$N_{Cd}\, f_{Cd}\, p_{O_2}^{1/2} = \exp(\Delta G^{o}_{CdO}/RT)$$

wobei N_{Cd} den Molenbruch des Cadmiums in Silber und f_{Cd} den zugehörigen Aktivitätskoeffizienten bezeichnet. Für 400°C und p_{O_2} = 1 atm hat man[13,14,15] ΔG^{o}_{CdO} = - 46,2 kcal/Mol, $f_{Cd} \cong 0{,}2$ und $N_O^{(s)} = 10{,}1 \cdot 10^{-6}$ (Sättigungs-Molenbruch des Sauerstoffs in Silber). Daraus folgt $N_{Cd} \cong 8 \cdot 10^{-15}$ und damit ergibt sich

$$LP = N_O^{(s)} \cdot N_{Cd} \cong 8 \cdot 10^{-20}$$

2. Probenherstellung

Silber (Reinheitsgrad 99,99 %) wurde in einem Quarzgefäß unter Borax (pa) in Stickstoffatmosphäre geschmolzen und mit 1 At% Cd (Reinheitsgrad 99,999 %) bei 1000°C mehrere Stunden legiert. Nach dem Legieren wurde mit Hilfe eines dünnen Quarzrohres die Schmelze herauspipettiert und aus diesem Ausgangsmaterial Folien bis auf 0,01 cm Dicke gewalzt. Legierungen wurden auch in einem evakuierten und abgeschlossenen Quarzrohr hergestellt. Der Cd-Gehalt der Legierung wurde durch vollständige Oxydation gravimetrisch bestimmt. Die Konzentration des Cadmiums in der Ausgangslegierung betrug in allen Versuchen

$$c_{Cd}^{(o)} = (9{,}7 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-4} \text{ Mol/cm}^3$$

Das Gefüge der gewalzten Folien wurde durch Tempern in Vakuum bei 870°C zwei Tage vergröbert, um die eventuelle Korngrenzendiffusion des Sauerstoffs zu vermindern. Die Größe der Kristallite betrug nach dem Tempern 2 - 3 mm. Die Meßergebnisse der nur gewalzten und der getemperten Proben stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein.

Als definierte Oberflächenbehandlung wurden die Folien unmittelbar vor dem Beginn des Versuches in 1 N HNO_3 elektrolytisch geätzt (Stromdichte = 40 - 50 mA/cm^2) und in viermal destilliertem Wasser gewaschen.

Die Größe der Gesamtoberfläche der Proben betrug etwa 5 - 20 cm^2 und die Dicke etwa 0,012 cm.

3. Meßmethode

a) Mikroskopische Ausmessung der Tiefe der Zone innerer Oxydation

Bei der inneren Oxydation einer Ag - Cd Legierung mit 1 At% Cd erhält man eine Zone, die aus praktisch reinem Ag mit gelöstem Sauerstoff und hierin befindlichen Oxidteilchen besteht, während im Inneren der Probe sich die Ausgangslegierung praktisch unverändert befindet.

Da der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in Silber sehr viel größer als der des Cadmiums in Silber ist, so macht sich die Diffusion des Cadmiums nur in einer sehr schmalen Übergangszone bemerkbar, und die Grenze zwischen Ausgangslegierung und der oxydierten Zone ist sehr scharf[12,16,17]. Dementsprechend kann die Dicke X der Zone innerer Oxydation an Hand von Schliffbildern abgekühlter Proben mit relativ großer Genauigkeit mikroskopisch ermittelt werden. Zu mikroskopischen Beobachtungen wurden die Proben in Kunstharz eingebettet, Querschliffe hergestellt und diese in einer 30%-igen $Na_2S_2O_3$ Lösung elektropoliert (Poliergerät mit Mikroskop, Jenoptik-Elypovist). Auf den Schliffbildern war deutlich zu sehen, daß die Front der Zone der inneren Oxydation praktisch parallel zur Phasengrenze ist, d.h., die Dicke der Zone innerer Oxydation ist praktisch überall gleich.

b) Bestimmung der Gewichtszunahme der Probe mit einer Mikrowaage

Auf Grund der Schliffbilder kann das Vorrücken der Oxydationsfront durch Bestimmung der Gewichtszunahme pro Flächeneinheit verfolgt werden. Der Beitrag des in der oxydierten Zone gelösten Sauerstoffs wird vernachlässigt.

Die Zahl der g-Atome Sauerstoff, die pro Flächeneinheit aufgenommen werden, ist gleich $(\Delta m/A)/M_O$ und entsprechend der Formel CdO gleich der Molzahl an Cd in einem Volumenelement der Dicke X und der Flächeneinheit, also

gleich $(N_{Cd}^{(o)}/V_m) \cdot X$. Somit gilt

$$X = \frac{V_m}{M_O N_{Cd}^{(o)}} \frac{\Delta m}{A} \qquad (5)$$

Mit Hilfe von Gl. (5) wurden Messungen der Gewichtszunahme und gasvolumetrische Messungen einheitlich ausgewertet.

c) Volumetrische Bestimmung der Abnahme der Molzahl an Sauerstoff in der Gasphase

Diese Methode ist besonders für das Anfangsstadium der inneren Oxydation geeignet. Hierbei wird die Abnahme des Volumens an $O_2(g)$ bei konstantem Druck gemessen. Das einseitig geschlossene Reaktionsrohr, das die Ag - Cd Legierung enthält, wurde außerhalb des Ofens mit einer geeichten waagerechten Kapillare verlängert und gegen die Umgebung durch einen Flüssigkeitstropfen geschlossen (Silikonöl). Die Kapillare wurde mit Quecksilber direkt geeicht. Während der Oxydation der Probe ist die Verschiebung des Tropfens pro Zeiteinheit in der Kapillare ein Maß für die Sauerstoffaufnahme. Auf Grund der Beweglichkeit des Tropfens herrscht der äußere Druck P auch im Inneren des Reaktionsgefäßes. Für die jeweilige Molzahl n_{O_2} an Sauerstoff in der Gasphase gilt

$$n_{O_2} = \frac{PV'}{RT'} + \frac{PV''}{RT''} \qquad (6)$$

wobei T' die Umgebungstemperatur, T" die Reaktionstemperatur,

V' das Volumen bei T' und V" das Volumen bei T" bezeichnen. Das Vorhandensein eines Gebiets mit Temperaturen zwischen T' und T" wird außer acht gelassen.

Für die Variation der Molzahl n_{O_2} bei Variation der übrigen Größen erhält man

$$\delta n_{O_2} = \frac{PV'}{RT'}\left(\frac{\delta P}{P} + \frac{\delta V'}{V'} - \frac{\delta T'}{T'}\right) + \frac{PV''}{RT''}\left(\frac{\delta P}{P} + \frac{\delta V''}{V''} - \frac{\delta T''}{T''}\right) \qquad (7)$$

Falls das Volumen des heißen Rohrteils V", ferner der äußere Druck P sowie die Temperaturen T' und T" konstant sind, so erhält man für die Änderung der Molzahl n_{O_2}, ausgedrückt durch die Änderung des Volumens V', die sich aus der Verschiebung des Flüssigkeitstropfens in der Kapillare ergibt,

$$-(\delta n_{O_2})_{\delta V'' = 0,\ \delta P = 0,\ \delta T' = 0,\ \delta T'' = 0} = -\frac{P}{RT'}\delta V' \qquad (8)$$

Für die Verschiebung des Tropfens ohne chemische Reaktion, d.h. bei konstantem n_{O_2} und V", wenn sich P sowie T' und T" ändern, erhält man aus Gl. (7)

$$(\delta V')_{\delta n_{O_2}=0,\ \delta V'' = 0} = -\left(V' + V''\frac{T'}{T''}\right)\frac{\delta P}{P} + V'\frac{\delta T'}{T'} + V''\frac{T'}{T''}\frac{\delta T''}{T''} \qquad (9)$$

Aus Gl. (9) folgt, daß zur Verminderung einer Tropfenverschiebung ohne Sauerstoffverbrauch die Volumina V' und V" so klein als möglich zu wählen sind. Ferner ist auf eine möglichst konstante Temperatur des Ofens und der Umgebung zu

achten.

Apparaturen für die volumetrische Messung der Gasaufnahme bei der Oxydation von Metallen und Legierungen sind bereits beschrieben worden[18,19], teils unter Benutzung einer Gasbürette, teils unter Messung der Änderung des Druckes in einem geschlossenen Volumen. Eine volumetrische Messung unter Benutzung der Verschiebung eines Tropfens in einer Kapillare[20] ist zu empfehlen, wenn eine relativ hohe Empfindlichkeit gewünscht wird.

Um die unvermeidlichen Schwankungen der Temperaturen zu eliminieren, wurde eine Zwillingsapparatur aufgebaut, die in einem Druckbereich von 0,01 bis 1 atm für eine kontinuierliche Verfolgung der Gasaufnahme durch Metalle und Legierungen geeignet ist. Die Röhren sind durch den in der Kapillare des Reaktionsrohrs befindlichen Tropfen getrennt (Abb. 2).

Für die Molzahl an Sauerstoff $n_{O_2}(1)$ im Reaktionsrohr gilt

$$n_{O_2}(1) = \frac{PV_1'}{RT'} + \frac{PV_1''}{RT''} \qquad (10a)$$

Für die Molzahl an Sauerstoff $n_{O_2}(2)$ im Parallelrohr ohne Probe gilt

$$n_{O_2}(2) = \frac{PV_2'}{RT'} + \frac{PV_2''}{RT''} \qquad (10b)$$

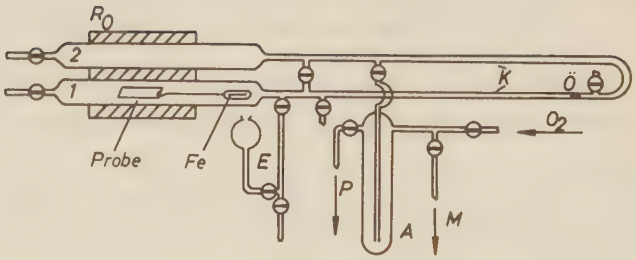

Abb. 2: Anordnung für volumetrische Bestimmung der Geschwindigkeit der inneren Oxydation (schematisch)

R_0 = Ofen mit Reaktionsrohr 1 und Zwillingsrohr 2

K = Kapillare

A = Ausfrierfalle mit Vakuumanlage P, Manometer M und Sauerstoffreinigungsanlage O_2

E = Eichvorrichtung

⊖ = Hähne

Ö = Silikonöltropfen DC 703

Im Falle vollständiger Symmetrie, d.h. $V_1' = V_2' = V'$ und $V_1'' = V_2'' = V''$, folgt für die Variation der Molzahl in Rohr 1

$$[\delta n_{O_2}(1)]_{\delta V''=0,\ \delta T'=0,\ \delta T''=0} = \frac{PV'}{RT'}\left(\frac{\delta P}{P} - \frac{\delta V'}{V'}\right) + \frac{PV''}{RT''}\frac{\delta P}{P} \qquad (11a)$$

In Rohr 2 ist die Molzahl an O_2 konstant und daher gilt

$$[\delta n_{O_2}(2)]_{\delta V''=0,\ \delta T'=0,\ \delta T''=0} = \frac{PV'}{RT'}\left(\frac{\delta P}{P} + \frac{\delta V'}{V'}\right) + \frac{PV''}{RT''}\frac{\delta P}{P} = 0 \qquad (11b)$$

Durch Auflösen von Gl. (11b) nach $\delta P/P$ und Einsetzen in Gl. (11a) erhält man für die Änderung der Molzahl im Reaktionsrohr

$$[\delta\, n_{O_2}(1)]_{\delta V''=0,\ \delta T'=0,\ \delta T''=0} = -\frac{2P}{RT'}\,\delta V' \qquad (12)$$

Die Anwendung von Gl. (12) setzt eine vollkommen symmetrisch gebaute Apparatur voraus. Wegen des Restanteils der Apparatur gibt es keine völlige Symmetrie. Daher wurde die Apparatur durch Verschiebung des Flüssigkeitstropfens mit Quecksilber entsprechend den Versuchen geeicht. Das Quecksilber wurde aus einer mit der Kapillare verbundenen Bürette herausgelassen (s. Abb. 2, Eichvorrichtung) und aus dem Gewicht an Hg und der Verschiebung des Tropfens die Relation von Molzahländerung zu Tropfenverschiebung berechnet.

Die Probe wurde mit Hilfe eines in Glas eingeschmolzenen Eisenkerns mit mechanischer Verbindung mit der Probe von außen durch einen Permanentmagneten von dem kalten Teil des Rohres bei eingestelltem Sauerstoffdruck in den Ofen eingeschoben. Nach dem Einschieben wurde der Verbindungshahn zwischen den Kapillaren geschlossen (s. Versuchsanordnung).

Im Hinblick auf die geringe Masse der Probe konnte die beim Einschieben in den Ofen auftretende Änderung der Temperatur vernachlässigt werden. Die Reaktionstemperatur wurde nach etwa einer Minute erreicht und praktisch gleich nach dieser Zeit konnte die Oxydation beobachtet werden.

Für langsame Gasaufnahme ist diese Methode besonders geeignet. Die Empfindlichkeit der einfachen Apparatur (Durchmesser 0,1 cm, Länge 100 cm) ist etwa 10^{-6} g/mm und die der Zwillingsapparatur (Durchmesser 0,2 cm, Länge 50 cm) für p_{O_2} = 0,01 atm ungefähr $0{,}8 \cdot 10^{-7}$ g/mm.

Die Abnahme der Molzahl n_{O_2} in der Gasphase wurde bei jedem Versuch mit der Gewichtszunahme der Probe verglichen. Die mikroskopische Methode ist nur für längere Zeit ausgeführt worden. Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werte von X stimmen innerhalb von 10% überein.

4. Versuchsergebnisse und Auswertung

Die Nettogeschwindigkeit v_1 der Reaktion (1) in Mol $O_2/cm^2 sec$ sei als Funktion des äußeren Sauerstoffdrucks p_{O_2} und der Sauerstoffaktivität a_O bzw. der Konzentration an Sauerstoff c_O^* in der Legierung in der Nähe der Oberfläche, $v_1 = f(p_{O_2}, c_O^*)$, angesetzt. Die Sauerstoffatomkonzentration c_O^* in Mol O/cm^3 ist im stationären Zustand durch Bestimmung der Geschwindigkeit der inneren Oxydation einer Ag - Cd Legierung meßbar. Zwischen gelöstem und adsorbiertem Sauerstoff O(ad) wird Gleichgewicht angenommen.

Für weitere Rechnungen wird die Hilfsgröße η als dimensionslose Variable der Sauerstoffatomkonzentration eingeführt, die unmittelbar die relative Verarmung an Sauerstoff in der Grenzfläche gegenüber dem Gleichgewicht $O_2(g) \rightleftharpoons 2O(\text{in Ag})$

für den jeweils benutzten Sauerstoffdruck darstellt

$$\eta = c_O^*/c_O(gl,1) \qquad (13)$$

Aus Gl. (13) und (4) unter Benutzung des SIEVERTschen Gesetzes erhält man für die Bestimmung von a_O aus Meßgrößen

$$a_O = \eta\, p_{O_2}^{1/2} \qquad (14)$$

Da im vorliegenden Fall gilt[16)]

$$\frac{D_{Cd}}{D_O} << \frac{N_O^{(s)}}{N_{Cd}^{(o)}} << 1$$

wird im folgenden die Diffusion des Cadmiums in der Legierung vernachlässigt und nur die Diffusion des Sauerstoffs in Rechnung gestellt. Für die Diffusion des Sauerstoffs in das Innere der Legierung kann mit einem linearen Konzentrationsprofil gerechnet werden, ferner kann angesetzt werden, daß die Konzentration an der Front der Zone innerer Oxydation sehr viel kleiner ist als an der Oberfläche der Legierung und somit praktisch gleich Null gesetzt werden kann[16)]. Daher kann man gemäß dem 1. FICKschen Gesetz schreiben

$$j_O = \frac{D_O\, c_O^*}{X} = \frac{D_O\, c_O(gl,1)\eta}{X} \qquad (15)$$

Der eindiffundierende Sauerstoff wird zur Bildung von CdO verbraucht, und zwischen dem Sauerstoffluß j_O und der

Vorrückungsgeschwindigkeit der Front besteht der stöchiometrische Zusammenhang

$$j_O = \frac{N_{Cd}^{(o)}}{V_m} \frac{dX}{dt} \qquad (16)$$

Aus Gl. (15) und (16) ergibt sich eine Beziehung für die jeweilige Sauerstoffatomkonzentration c_O^* an der Phasengrenze Legierung/Gas mit dem jeweiligen Ort der Oxydation

$$c_O^* = c_{Cd}^{(o)} \frac{X}{D_O} \frac{dX}{dt} \qquad (17)$$

Der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs D_O ist aus Messungen von EICHENAUER und MÜLLER[15] in einem größeren Temperaturbereich bekannt.

Im stationären Zustand ist die Bildungsgeschwindigkeit an O(ad) gleich der Verbrauchsgeschwindigkeit, und in Abwesenheit von CO gilt

$$2 v_1 = j_O \qquad (18)$$

Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß die der aufgenommenen Sauerstoffmenge äquivalente Schichtdicke X anfangs proportional mit der Zeit anwächst, später aber langsamer ansteigt. Dieses Verhalten entspricht einem Übergang von anfänglich reaktionsbestimmter Sauerstoffaufnahme zu diffusionsbestimmter Sauerstoffaufnahme bei längerer Versuchsdauer, d.h. größerem Dif-

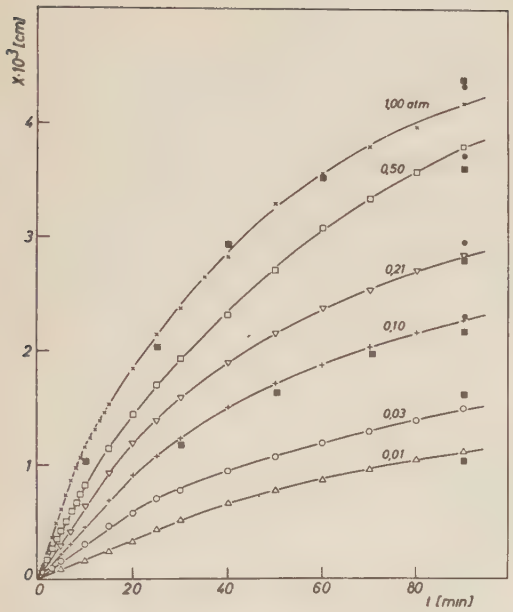

Abb. 3:

Dicke X der Zone innerer Oxydation als Funktion der Zeit bei 400°C, p_{O_2} als Parameter, wobei die Symbole x, □, ▽, +, ○, △ die volumetrisch, ■ durch Wägung und ● die mikroskopisch bestimmten Werte bezeichnen.

fusionsweg X.

Für sehr kurze Versuchszeiten kann angesetzt werden, daß der in die Legierung eintretende Sauerstoff praktisch sofort mit Cadmium weiterreagiert, also $c_O^* = 0$ bzw. $\eta = 0$ ist. Somit ergibt sich gemäß Gl. (16) und (18) mit $c_{Cd}^{(o)} = N_{Cd}^{(o)}/V_m$ als räumliche Konzentration in Mol Cd/cm³

$$v_1(\eta = 0) = \frac{1}{2} c_{Cd}^{(o)} \left(\frac{dX}{dt}\right)_{t \to 0} \qquad (19)$$

Für lange Versuchszeiten hat man umgekehrt nahezu einge-

stelltes Gleichgewicht der Reaktion (1) entsprechend $c_0^* \approx c_0(gl,1)$.

Da $v_1 = 0$ für $c_0^* = c_0(gl,1)$, d.h. für den Fall des Gleichgewichts, so kann man für kleine Abweichungen vom Gleichgewicht im Sinne einer TAYLOR-Entwicklung schreiben

$$v_1 = \frac{c_0(gl,1) - c_0^*}{c_0(gl,1)} \left(- \frac{\partial v_1}{\partial \ln c_0^*} \right) \qquad (20)$$

$$\text{für } c_0^* \approx c_0(gl,1)$$

wobei der Differentialquotient $(-\partial v_1/\partial \ln c_0^*)$ an der Stelle $c_0^* = c_0(gl,1)$ zu nehmen ist. Durch Einsetzen von Gl. (20) und (16) in Gl. (18) unter Benutzung von Gl. (17) zwecks Elimination von c_0^* und Integration folgt

$$\frac{1}{2} X^2 + \frac{D_0 \, c_0(gl,1)}{2(-\partial v_1/\partial \ln c_0^*)} X = D_0 \frac{c_0(gl,1)}{c_{Cd}^{(o)}} t + C \qquad (21)$$

Die Integrationskonstante C in Gl. (21) kann nicht aus der Bedingung $X = 0$ für $t = 0$ ermittelt werden, da Gl. (21) nur gilt, soweit die Abweichung von c_0^* gegenüber dem Gleichgewichtswert relativ klein ist, also nicht für den Beginn der inneren Oxydation. Durch Umgruppierung von Gl. (21) erhält man

$$\frac{t}{X} = \frac{c_{Cd}^{(o)}}{2 D_0 \, c_0(gl,1)} X - \frac{c_{Cd}^{(o)} \, C}{D_0 \, c_0(gl,1)} \frac{1}{X} + Y \qquad (22)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist

$$Y = \frac{c_{Cd}^{(o)}}{2(-\partial\, v_1/\partial \ln c_0^*)} \qquad (23)$$

Das zweite Glied auf der rechten Seite von Gl. (22) wird für hinreichend große Schichtdicken der Zone der inneren Oxydation vernachlässigbar klein, und bei Auftragung von t/X gegen X ist somit für hinreichend große Werte von X angenähert eine Gerade zu erwarten. Aus dem Steigungsmaß der Asymptoten für große Schichtdicken erhält man

$$\frac{c_{Cd}^{(o)}}{2\, D_0\, c_0(gl,1)} = \left[\frac{d(t/X)}{dX}\right]_{X\to\infty} \qquad (24)$$

Aus Gl. (21) und (24) folgt für die Konstante k_p des parabolischen Zeitgesetzes für die innere Oxydation der Legierung im Grenzfall ausschließlich zeitbestimmender Diffusion

$$k_p = \left(\frac{X^2}{2t}\right)_{X\to\infty} = \frac{D_0\, c_0(gl,1)}{c_{Cd}^{(o)}} = \frac{1}{2[d(t/X)/dX)]_{X\to\infty}} \qquad (25)$$

Für die in Abschn. IV.3 angegebene Bestimmung von $a_0(st)$ während der Reaktion $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$ ist die Bestimmung der Größe $D_0\, c_0(gl,1)$ wichtig. Aus Gl. (24) folgt

$$D_O \, c_O(gl,1) = \frac{c^o_{Cd}}{2[d(t/X)/dX)]_{X \to \infty}} \qquad (26)$$

Zur weiteren Auswertung der in Abb. 3 enthaltenen Daten ist in Abb. 4 t/X gegen X aufgetragen. Aus Abb. 4 ist unmittel-

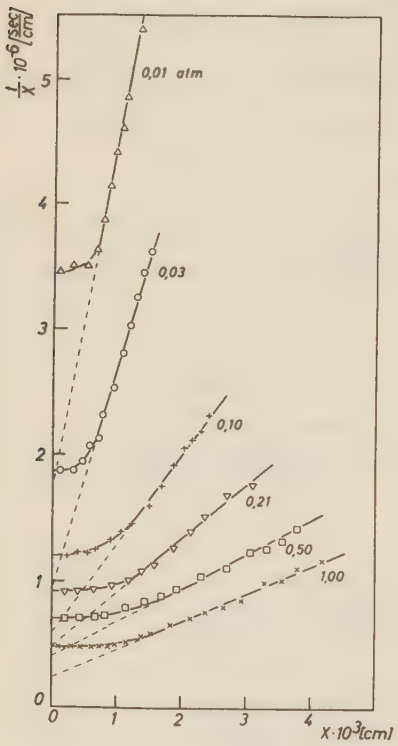

Abb. 4:
Quotient t/X als Funktion von X gemäß Gl. (22), p_{O_2} als Parameter.

bar zum Einsetzen in Gl. (19) abzulesen

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{t \to 0} = \frac{1}{(t/X)_{X \to 0}} \qquad (27)$$

Aus Gl. (19) und (27) folgt

$$v_1(\eta = 0) = \frac{c^{\circ}_{Cd}}{2(t/X)_{X \to 0}} \qquad (28)$$

Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 1 angegeben. Die nach Gl. (28) berechneten Werte $v_1(\eta = 0)$ sind angenähert proportional $p_{O_2}^{1/2}$ wie Abb. 5 zeigt.

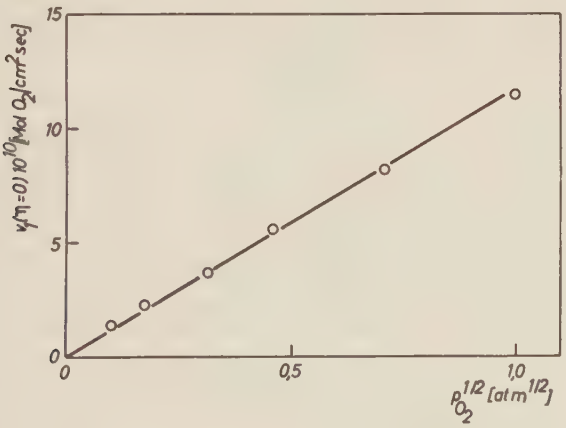

Abb. 5: Geschwindigkeit $v_1(\eta = 0)$ als Funktion des äußeren Sauerstoffdrucks

Bei längeren Versuchszeiten diffundieren die gelösten Sauerstoffatome über immer größere Strecken und daher ist die Sauerstoffkonzentration c_O^* nächst der Oberfläche größer als Null und nähert sich schließlich asymptotisch dem Gleichgewichtswert $c_O(gl,1)$ entsprechend dem Grenzfall zeitbestim-

Tabelle 1

Ergebnisse der inneren Oxydationsmessungen bei 400°C

p_{O_2} [atm]	$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{t \to 0} \cdot 10^6$ [cm/sec]	$\left[\frac{d(t/X)}{dX}\right]_{X \to \infty} \cdot 10^{-8}$ [sec/cm^2]	$v_1(\eta = 0) \cdot 10^{10}$ [Mol O_2/cm^2 sec]	$D_O\ c_O(gl,1) \cdot 10^{12}$ [Mol O/cm sec]	$k_p \cdot 10^9$ [cm^2/sec]
0,01	0,26	28,40	1,26	0,17	0,18
0,03	0,51	18,00	2,43	0,27	0,28
0,10	0,76	7,14	3,67	0,68	0,70
0,21	1,11	4,28	5,38	1,13	1,16
0,50	1,56	2,96	7,56	1,64	1,69
1,00	2,47	2,28	11,9	2,13	2,19

mender Diffusion für $t \to \infty$ bzw. $X \to \infty$. Um die Abhängigkeit der Funktion $v_1 = f(p_{O_2}, a_O)$ von a_O bei konstantem p_{O_2} aus den Versuchsdaten in Abb. 3 zu erhalten, sei gemäß Gl. (13) die Größe

$$\eta = \frac{c_O^*}{c_O(gl,1)} = \frac{c_{Cd}^{(o)} X}{c_O(gl,1)\, D_O} \frac{dX}{dt} \qquad (29)$$

berechnet, wobei $c_O(gl,1)\, D_O$ durch Gl. (26) gegeben ist. Anstatt Gl. (29) kann man daher zur praktischen Auswertung von η schreiben

$$\eta = 2 X \frac{dX}{dt} \cdot \left[\frac{d(t/X)}{dX}\right]_{X \to \infty} \qquad (30)$$

In Abb. 6 sind die jeweiligen Geschwindigkeiten v_1, berechnet aus Gl. (19), gegen die Werte von η, berechnet aus Gl. (30), für p_{O_2} als Parameter aufgetragen. Die erhaltenen Kurven lassen sich in genügender Näherung durch den Ansatz

$$v_1 = v_1(\eta = 0)(1 - \eta^2) = v_1(\eta = 0)\left[1 - \left(\frac{c_O^*}{c_O(gl,1)}\right)^2\right] \qquad (31)$$

darstellen, während eine lineare Abhängigkeit von η ausgeschlossen werden kann. Ferner ist $v_1(\eta = 0)$ proportional $p_{O_2}^{1/2}$. Daher folgt aus Gl. (31) als Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion (1) mit k_1 als Geschwindigkeitskonstante

$$v_1 = k_1\, p_{O_2}^{1/2}\left[1 - \left(\frac{c_O^*}{c_O(gl,1)}\right)^2\right] \qquad (32)$$

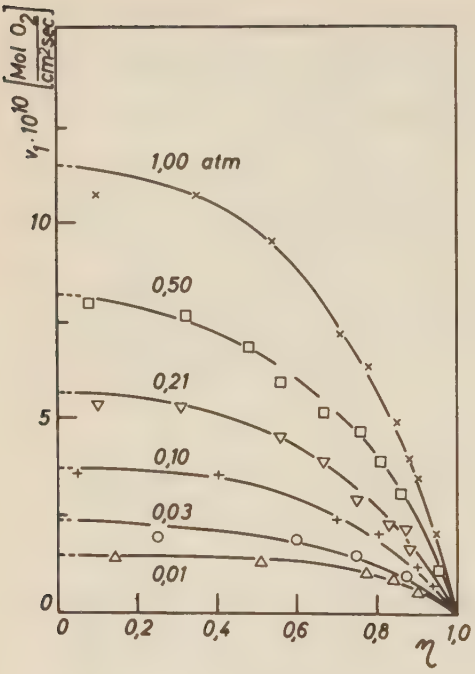

Abb. 6:
Geschwindigkeit v_1 als Funktion von η, p_{O_2} als Parameter

Unter Benutzung der Sauerstoffaktivität a_O in der Metalloberfläche gemäß der Definitionsgleichung (4) erhält man

$$v_1 = k_1 \, p_{O_2}^{1/2} - k_1 \frac{a_O^2}{p_{O_2}^{1/2}} \qquad (33)$$

wobei das positive Glied die Geschwindigkeit der Hinreaktion und das negative Glied die Geschwindigkeit der Rückreaktion darstellt.

Für den Zahlenwert von k_1 erhält man unter Benutzung von Abb. 5

$$k_1 = \frac{v_1(\eta = 0)}{p_{O_2}^{1/2}} = 12 \cdot 10^{-10} \text{ Mol } O_2/\text{atm}^{1/2}\,\text{cm}^2\,\text{sec}$$

Bei der beschriebenen Auswertung ist zu beachten, daß die Bestimmung des Steigungsmaßes der Asymptoten in Abb. 4 mit einer relativ großen Unsicherheit verbunden ist. Gemäß Gl. (22) ist Y der Ordinatenabschnitt der Asymptoten, dessen Wert aus Gl. (23) und (31) berechnet werden kann, gleich

$$Y = \frac{c_{Cd}^{(o)}}{4\, v_1(\eta = 0)} \qquad (34)$$

Durch Einsetzen von Gl. (28) in Gl. (34) folgt

$$Y = \frac{1}{2}\left(\frac{t}{X}\right)_{X \to 0} \qquad (35)$$

Die endgültige Ermittlung der Asymptoten-Neigung wurde daher unter Benutzung des Ordinatenabschnitts Y nach Gl. (35) vorgenommen.

Vorstehend sind die für die weitere Auswertung der Versuche für die Reaktion 2 CO + O_2 = 2 CO_2 benötigten Werte k_1 und $c_0(gl,1)D_0$ aus den Versuchsergebnissen der inneren Oxydation für kurze und sehr lange Zeiten mit Hilfe von Abb. 4 ermittelt worden. Als alternative Möglichkeit sei nachfolgend eine Auswertung unter Benutzung des Gesamtverlaufs der in Abb. 3 mitgeteilten Kurven für X als Funktion von t angegeben. Im folgenden wird die Theorie des Übergangs vom linearen zum

parabolischen Zeitgesetz unter sinngemäßer Benutzung analoger Rechnungen von WAGNER[21] auf die innere Oxydation einer Silber-Cadmium Legierung angewandt.

Es ist zweckmäßig, die dimensionslosen Variablen ξ und ϑ für die Oxydationsschicht und Zeit einzuführen

$$\xi = X/X^* \tag{36}$$

$$\vartheta = t/t^* \tag{37}$$

wobei X^* charakteristische Länge und t^* charakteristische Zeit bedeuten. Zwecks Normierung der Größen X^* und t^* sei gesetzt:

Für kleine Versuchszeiten mit zeitbestimmender Phasengrenzreaktion soll gelten

$$\left(\frac{d\xi}{d\vartheta}\right)_{\vartheta \to 0} = 1 \tag{38}$$

Für lange Versuchszeiten mit Diffusion als zeitbestimmendem Vorgang soll gelten

$$\left(\frac{d\xi}{d\vartheta}\right)_{\vartheta \to \infty} = \frac{1}{\xi} \tag{39}$$

Aus Gl. (32) erhält man unter Benutzung von Gl. (19)

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{t\to 0,\ \eta\to 0} = \frac{2\,V_m}{N_{Cd}^{(o)}}\,k_1\,p_{O_2}^{1/2} \qquad (40)$$

Ferner folgt aus Gl. (15) und (16)

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{t\to \infty,\ \eta\to 1} = \frac{V_m\,D_O\,c_O(gl,1)}{N_{Cd}^{(o)}\,X} \qquad (41)$$

Setzt man Gl. (36) und (37) in Gl. (40) und (41) ein, so erhält man unter Beachtung von Gl. (38) und (39)

$$\frac{X^*}{t^*} = \frac{2\,V_m}{N_{Cd}^{(o)}}\,k_1\,p_{O_2}^{1/2} \qquad (42)$$

$$\frac{(X^*)^2}{t^*} = \frac{V_m\,D_O\,c_O(gl,1)}{N_{Cd}^{(o)}} \qquad (43)$$

Durch Division entsprechender Seiten der Gl. (42) und (43) folgt:

$$X^* = \frac{D_O\,c_O(gl,1)}{2\,k_1\,p_{O_2}^{1/2}} \qquad (44)$$

Durch Einsetzen von Gl. (44) in Gl. (42) oder (43) folgt weiter

$$t^* = \frac{N_{Cd}^{(o)}\,D_O\,c_O(gl,1)}{4\,V_m\,k_1^2\,p_{O_2}} \qquad (45)$$

Durch Einführung von $X = \xi X^*$ und $t = \vartheta t^*$ mit den Definitionen (44), (45) in Gl. (32) unter Benutzung von Gl. (15) und (16) folgt

$$\frac{d\xi}{d\vartheta} = (1-\eta^2) = \frac{\eta}{\xi} \qquad (46)$$

Aus dem zweiten Teil der Doppelgleichung (46) erhält man zunächst eine Beziehung zwischen den Hilfsgrößen ξ und η. Für η als Funktion von ξ ergibt sich

$$\eta = \frac{2\,\xi}{1+(1+4\,\xi^2)^{1/2}} \qquad (47)$$

Durch Einsetzen in Gl. (46) folgt

$$\frac{d\xi}{d\vartheta} = \frac{2}{1+(1+4\,\xi^2)^{1/2}} \qquad (48)$$

Durch Integration von Gl. (48) folgt

$$\vartheta = \frac{1}{2}\,\xi + \frac{1}{2}\left\{\xi\left(\frac{1}{4}+\xi^2\right)^{1/2} + \frac{1}{4}\ln\left[2\,\xi + 2\left(\frac{1}{4}+\xi^2\right)^{1/2}\right]\right\} \qquad (49)$$

Aus Gl. (49) erhält man als Grenzgesetz für genügend kurze Versuchszeiten

$$\vartheta \tilde{=} \xi \quad \text{für} \quad \xi \ll 1 \qquad (50)$$

und für lange Versuchszeiten, d.h. für genügend große Dicken der Zone innerer Oxydation

$$\vartheta \simeq \frac{1}{2}\xi + \frac{1}{2}\xi^2 \qquad \text{für} \qquad \xi >> 1 \qquad (51)$$

Alsdann wurde Gl. (49) numerisch ausgewertet und einerseits log ξ gegen log ϑ (vgl. Abb. 7), andererseits log X

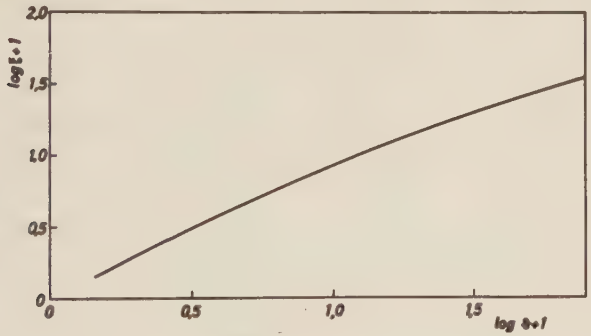

Abb. 7: Doppellogarithmische Auftragung der berechneten Werte von ξ und ϑ nach Gl. (49)

gegen log t gemäß der tatsächlichen Versuchsergebnisse aufgetragen. Dann wurden die Kurven durch Parallelverschiebung der Abszissen- und Ordinaten-Achse zur Deckung gebracht und unter Benutzung der aus Gl. (36) und (37) sich ergebenden Hilfsgleichungen

$$\log \xi = \log X - \log X^* \qquad (52)$$

$$\log \vartheta = \log t - \log t^* \qquad (53)$$

die Werte von X* und t* ermittelt. Für verschiedene Sauerstoffdrucke wurden angenähert gleiche Werte von X* erhalten. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Hinreaktion der Sauerstoffdissoziation läßt sich aus experimentellen Werten von X* mit Hilfe von Gl. (44) berechnen. Mit X* und t* läßt sich auch die Konstante k_p des quasiparabolischen Gesetzes bestimmen. Aus Gl. (41) und (43) folgt

$$k_p = \frac{(X^*)^2}{t^*} \qquad (54)$$

Aus Gl. (43), (54) und (17) erhält man alternative Möglichkeiten für die Bestimmung von $D_0\ c_0(gl,1)$ und $c_0^*/c_0(gl,1)$

$$D_0\ c_0(gl,1) = c_{Cd}^{(o)}\ \frac{(X^*)^2}{t^*} \qquad (55)$$

$$c_0^*/c_0(gl,1) = \frac{X(dX/dt)}{(X^*)^2/t^*} \qquad (56)$$

Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die nach alternativen Methoden erhaltenen Werte von k_p und $c_0(gl,1)\,D_0$ stimmen im wesentlichen überein.

BORESKOV[22] hat die Sauerstoffdissoziation an Silber mit der Isotopentechnik untersucht

$$^{16}O_2 + {}^{18}O_2 \rightleftarrows 2\ {}^{16}O\ {}^{18}O$$

und gefunden, daß die Reaktionsordnung in bezug auf Sauerstoff 0,3 und die Aktivierungsenergie 31 ± 2 kcal/Mol sind.

Tabelle 2

Zur Auswertung der inneren Oxydationsmessungen

p_{O_2} [atm]	$X^* \cdot 10^4$ [cm]	t^* [min]	$k_1 \cdot 10^{10}$ [Mol/cm^{2}sec atm$^{1/2}$]	$k_p \cdot 10^9$ [cm^2/sec]	$D_O\, c_O(gl,1) \cdot 10^{12}$ [Mol O/cm sec]
0,01	9,4	57,6	12,6	0,25	0,24
0,03	9,9	41,7	11,4	0,39	0,38
0,10	9,5	20,9	11,7	0,72	0,70
0,21	10,4	15,2	12,1	1,18	1,15
0,50	9,6	10,3	10,8	1,48	1,46
1,00	10,1	7,05	11,6	2,39	2,33

Bei p_{O_2} = 0,1 Torr und 250°C ist die Austauschgeschwindigkeit (gegeben durch die Einzelgeschwindigkeiten von Hin- bzw. Rückreaktion im Falle des Gleichgewichts) nach seiner Messung*) $4 \cdot 10^{-13}$ Mol O_2/cm^2 sec. Umgerechnet auf p_{O_2} = 1 atm und 400°C erhält man $4{,}1 \cdot 10^{-9}$ Mol O_2/cm^2 sec. Dieser Wert ist etwa 3,5 mal größer als der hier erhaltene Wert $v_1(\eta = 0) = 1{,}2 \cdot 10^{-9}$ Mol O_2/cm^2 sec für p_{O_2} = 1 atm.

Die Übereinstimmung ist nur größenordnungsmäßig, weil bei der Umrechnung der Werte von BORESKOV eine zweifache Extrapolation erforderlich ist. Da für die Isotopenaustausch-Reaktion nur die Dissoziation von O_2 Molekülen, nicht aber ein Übergang von Sauerstoffatomen in das Innere des Silbergitters als geschwindigkeitsbestimmender Schritt in Frage kommt, so ist aus der größenordnungsmäßigen Übereinstimmung zu schließen, daß auch bei der inneren Oxydation von Ag - Cd Legierungen für $\eta = 0$ die Dissoziation von adsorbierten O_2 Molekülen, nicht aber der Übergang von adsorbierten Sauerstoffatomen ins Innere des Silbergitters der zeitbestimmende Schritt ist.

In Abb. 8 sind die Werte von $D_0\, c_0(gl,1)$ gegen $p_{O_2}^{1/2}$ aufgetragen. Das SIEVERTsche Quadratwurzelgesetz innerhalb der Fehlergrenzen ist erfüllt.

---

*) In der Originalarbeit fehlt die Angabe des Sauerstoffdrucks, und die Dimension der Austauschgeschwindigkeit ist unrichtig angegeben worden. Berichtigung: Privatmitteilung des Autors.

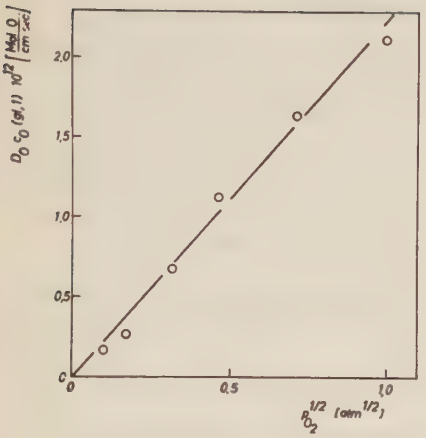

Abb. 8:
$D_0\, c_0(gl,1)$ aufgetragen gegen $p_{O_2}^{1/2}$

Die Löslichkeit des Sauerstoffs als Funktion des äußeren Drucks ist nach EICHENAUER und MÜLLER[15] zwischen Temperaturen von 412 - 862°C durch die Interpolationsformel*) gegeben

$$c_0(gl,1) = 2 \frac{L}{V_m} p_{O_2}^{1/2} \text{ Mol O/cm}^3$$

worin $L = 3{,}34 \cdot 10^{-2} \exp(-11860/RT)$ Mol O_2 $\text{atm}^{1/2}$/g-At. Ag bedeutet. Hieraus ergibt sich für p_{O_2} = 1 atm und 400°C $c_0(gl,1) = 0{,}98 \cdot 10^{-6}$ Mol O/cm^3. Für den Diffusionskoeffizienten D_0 des Sauerstoffs sind die von ihnen an reinem polykristallinem Silber gemessenen Werte*)

---

*) In der Originalarbeit sind die vorexponentiellen Faktoren unrichtig angegeben worden, Berichtigung Z. Metallk. 53, 700 (1962)

$$D_O = 3{,}66 \cdot 10^{-3} \exp(-11000/RT)$$

Hieraus ergibt sich für 400°C $D_O = 9{,}85 \cdot 10^{-7}$ cm^2/sec und weiterhin $D_O\, c_O(gl,1) = 0{,}97 \cdot 10^{-12}$ Mol O/cm sec. Dieser Wert ist um etwa den Faktor 1/2 kleiner als der in dieser Arbeit (Tabelle 1) erhaltene Wert von $2{,}1 \cdot 10^{-12}$ Mol O/cm sec.

5. Deutung des empirischen Geschwindigkeitsgesetzes

Aus Messungen der freien Oberflächenenergie von Silber als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks bei Temperaturen dicht unterhalb des Schmelzpunktes des Silbers hat sich ergeben[23], daß bei Sauerstoffpartialdrucken oberhalb von 0,1 Torr die pro Flächeneinheit adsorbierte Sauerstoffmenge im wesentlichen unabhängig von p_{O_2} entsprechend der Bildung einer "monolayer" ist.

Bei tieferen Temperaturen ist a fortiori praktisch vollständige Bedeckung von Silber mit Sauerstoff im Einklang mit anderen Autoren anzunehmen. U.a. sei hingewiesen auf Messungen mit Mikrowaage von CZANDERNA[24], Untersuchungen mit Beugung langsamer Elektronen von MÜLLER[25] sowie kalorimetrische Untersuchungen von OSTROVSKII und TEMKIN[26].

Für unsere Versuchsbedingungen 400°C und p_{O_2} = 0,01 bis 1 atm wird angenommen, daß die Oberfläche unabhängig vom äußeren Sauerstoffdruck etwa monomolekular bedeckt ist. Dementsprechend sollte man ansetzen, daß die Geschwindigkeit der

Sauerstoffdissoziation ebenso unabhängig von dem Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase ist, was aber weder nach BORESKOV[22] noch nach unserem Befund der Fall ist. Es ist bekannt[27,28], daß die Adsorption in verschiedener Orientierung möglich ist. Die Frage, in welchem Zustand der adsorbierte Sauerstoff in der Oxydation teilnimmt, bleibt aber offen.

Für die weitere Rechnung wird angenommen, daß adsorbierte Sauerstoffmoleküle an Silber in zwei verschiedenen Zuständen auftreten:

a) Einerseits kann man annehmen, daß für die Sauerstoffaufnahme eine Doppelleerstelle □□ an der Oberfläche verfügbar sein muß, um ein Sauerstoffmolekül parallel zur Oberfläche liegend zu adsorbieren.

b) Andererseits kann man ansetzen, daß eine Einfachleerstelle □ genügt, um ein Sauerstoffmolekül senkrecht zur Oberfläche zu adsorbieren.

Zur Berechnung der Oberflächenkonzentrationen an Sauerstoffatomen und Sauerstoffmolekülen, die parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche adsorbiert sind, wird Gleichgewicht für die folgenden Reaktionen angesetzt:

$$\square\square + O_2(g) \rightleftarrows O_{2(-)}(ad) \qquad (57)$$

$$\square + \square \rightleftarrows \square\square \qquad (58)$$

$$\square + O_2(g) \rightleftarrows O_{2(|)}(ad) \qquad (59)$$

$$\square + O(\text{in Ag}) \rightleftarrows O(ad) \qquad (60)$$

Es sei ferner angenommen, daß der Übergang eines senkrecht adsorbierten Sauerstoffmoleküls in ein adsorbiertes Sauerstoffatom und ein gelöstes Sauerstoffatom

$$O_{2(|)}^{(ad)} \rightleftharpoons O(ad) + O(\text{in Ag}) \qquad (61)$$

zeitbestimmend sei. Wenn O(in Ag) mit O(ad) nach Gl. (60) im Gleichgewicht ist, dann ergibt jeder Einzelschritt nach Gl. (61) zwei adsorbierte Sauerstoffatome, wie in Gl. (1) formuliert, obwohl eine Reaktion nach Gl. (1) nicht als Elementarreaktion stattfindet.

Aus Gl. (57) folgt unter Benutzung des LANGMUIRschen Adsorptionsgesetzes

$$\Gamma_{\square\square} \sim {}^{1}/_{p_{O_2}} \quad \text{falls} \quad \Gamma_{O_2(-)} \cong \Gamma_{O_2(-)max} \qquad (62)$$

Aus Gl. (58) und (62) folgt

$$\Gamma_{\square} \sim \Gamma_{\square\square}{}^{1/2} \sim {}^{1}/_{p_{O_2}}{}^{1/2} \qquad (63)$$

Aus Gl. (59) und (63) folgt

$$\Gamma_{O_2(|)} \sim \Gamma_{\square}\, p_{O_2} \sim p_{O_2}{}^{1/2} \qquad (64)$$

Aus Gl. (60) und (63) folgt

$$\Gamma_O \sim \Gamma_\square c_O^* \sim c_O^*/p_{O_2}^{1/2} \qquad (65)$$

Die Geschwindigkeit der Hinreaktion der Teilreaktion (1) ergibt sich aus Gl. (61) und (64)

$$\vec{v}_1 \sim \Gamma_{O_2(|)} \sim p_{O_2}^{1/2} \qquad (66)$$

Die Geschwindigkeit der Rückreaktion ergibt sich aus Gl. (61) und (65)

$$\overleftarrow{v}_1 \sim \Gamma_O \; c_O^* \sim (c_O^*)^2/p_{O_2}^{1/2} \qquad (67)$$

Mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 der Hinreaktion und k_1' der Gegenreaktion erhält man aus Gl. (66) und (67) für die Nettogeschwindigkeit v_1 der Sauerstoffdissoziation

$$v_1 = \vec{v}_1 - \overleftarrow{v}_1 = k_1 \, p_{O_2}^{1/2} - k_1' \frac{(c_O^*)^2}{p_{O_2}^{1/2}} \qquad (68)$$

Im Gleichgewicht verschwindet die Geschwindigkeit v_1 und dementsprechend hat man die Beziehung aus Gl. (68) in Einklang mit den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes

$$k_1 = k_1' \frac{[c_O(gl,1)]^2}{p_{O_2}} \qquad (69)$$

In Gl. (68) kann man k_1' unter Benutzung von Gl. (69) eliminieren und mit Gl. (14) erhält man v_1 als Funktion von p_{O_2} und a_0 in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund

$$v_1 = k_1 \, p_{O_2}^{1/2} \left(1 - \frac{a_0^2}{p_{O_2}}\right) \qquad (70)$$

IV. Messung der Geschwindigkeit der CO-Oxydation an Ag - Cd Legierungen unter gleichzeitiger Bestimmung der stationären Sauerstoffaktivität $a_O(st)$

1. Allgemeines

Die Rückreaktion der CO-Oxydation ist bei der Reaktionstemperatur 400°C vernachlässigbar und damit ist die Geschwindigkeit v_2 der Hinreaktion der Teilreaktion (2) gleich der Nettogeschwindigkeit der CO_2 Bildung durch Reaktion (2). Zur Ermittlung der Geschwindigkeit v_2 in Mol CO_2/cm^2 sec aus Meßgrößen kann man setzen

$$v_2 = \frac{\dot{n}_{CO_2}}{A} = \frac{\dot{V}}{RT\,A}\,p_{CO_2} \qquad (71)$$

wobei $\dot{n}_{CO_2}/A$ die Molzahl an CO_2, die auf dem Katalysator pro Zeit- und Flächeneinheit entsteht, $\dot{V}$ Durchsatzgeschwindigkeit des Gases in cm^3/sec bei der Laboratoriumstemperatur T, p_{CO_2} Partialdruck an CO_2 im strömenden Gas ist.

Wegen der geringen Konzentration an CO tritt praktisch eine Übertemperatur auf dem Katalysator nicht auf. Um die Anfänge einer Graphitbildung durch die Reaktion 2 CO(g) = CO_2(g) + C(s) und eine dadurch mögliche Vergiftung der Katalysatoroberfläche auszuschließen, wurde stets mit Sauerstoffüberschuß gearbeitet.

Die Strömungsgeschwindigkeit und die Größe der Katalysatoroberfläche wurden so gewählt, daß die oxydierte Menge an CO zwischen 4 und 23 % lag, so daß man noch quasi-differentielle Umsätze hat und mit Mittelwerten der Partialdrucke der Reaktanten am Katalysator rechnen kann.

2. Experimentelles

Die Gase, Sauerstoff (medizinischer 99,6%), Stickstoff (reinst 99,99%) und Kohlendioxid (99,73%) wurden einer Stahlflasche entnommen und nachgereinigt (s. Versuchsanordnung).

Kohlenmonoxid wurde durch Überleiten von CO_2 über Kohle (Graphitgrieß mit einer Körnung 2 - 3 mm, Aschegehalt ≈ 0,5%) bei 1100°C nach der Boudouard-Reaktion hergestellt.

Strömungsapparatur für Umsatz- und innere Oxydationsmessungen bei Atmosphärendruck

In Abb. 9 ist eine Strömungsapparatur schematisch dargestellt. Die Apparatur wurde aus Glas aufgebaut und ermöglichte es, Sauerstoffpartialdrucke von 0,01 bis 1 atm und Kohlenmonoxidpartialdrucke von 0,001 bis 0,2 atm durch Verdünnung mit Stickstoff bei einem Gesamtdruck von 1 atm einzustellen. Die Gesamtströmungsgeschwindigkeit $\dot{V}$ ließ sich von 0,03 bis 3 cm^3/sec variieren. Die geeichten Kapillaren sind leicht auswechselbar und dadurch können auch andere Verhältnisse eingestellt werden. Nach dem ersten Trocknungsmittel

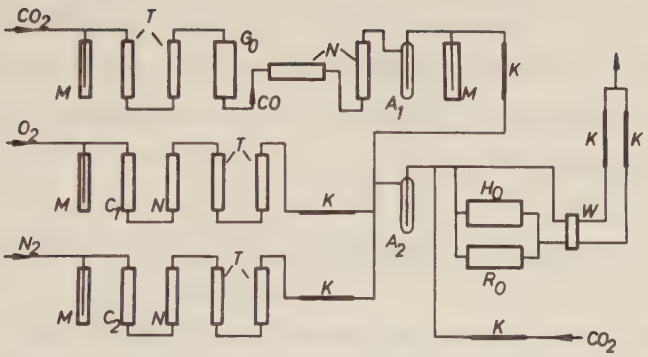

Abb. 9: Strömungsapparatur für Umsatz und innere Oxydationsmessungen (schematisch)

R_0 = Reaktionsofen, H_0 = Ofen mit Pt-Asbest für 100 % Umsatz, G_0 = CO-Generator mit Graphit, K = Kapillaren mit regelbarem Strömungswiderstand und mit Diff. Manometer, W = Wärmeleitfähigkeitszelle, C_1 = BTS-Katalysator CuO, C_2 = BTS-Katalysator Cu aktiv, A_1 = Ausfrierfalle SiO_2 in Trockeneis, A_2 Ausfrierfalle (gefüllt mit Raschig-Ringen aus Glas) in Trockeneis, M = Manostat, N = Ascarit (NaOH), T = Trockungsmittel Silicagel bzw. $Mg(ClO_4)_2$.

(Silicagel) wurden keine Schläuche mehr gebraucht. Die endgültige Trocknung erfolgte in Kühlfallen. Die ganze Apparatur ließ sich unter Vakuum setzen und wurde auf Dichtigkeit geprüft.

Die Konzentration des CO_2 als Reaktionsprodukt wurde mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle kontinuierlich verfolgt. Als Vergleichsgas diente immer das Ausgangsgasgemisch. Die Analyse des jeweiligen Umsatzes erfolgte durch Vergleich mit 100%-igem

Umsatz. Für vollständigen CO-Umsatz wurde das Gasgemisch durch einen Ofen mit Pt-Asbest geleitet. Wegen der geringen CO-Konzentration war lineare Interpolation zwischen beiden Grenzwerten (unverändertes Ausgangsgas bzw. vollständig oxidiertes Gasgemisch) möglich.

3. Bestimmung der stationären Sauerstoffaktivität $a_O(st)$

Aus der Bestimmung der stationären Sauerstoffaktivität und der Abhängigkeit von den Partialdrucken der Reaktanten und Produkte des reagierenden Gasgemischs lassen sich wichtige Schlüsse auf den Mechanismus einer katalytischen Reaktion ziehen. Nachfolgend wird die Sauerstoffaktivität in Silber während der CO-Oxydation durch Messung der Geschwindigkeit der inneren Oxydation einer Ag - Cd Legierung bestimmt.

Die Geschwindigkeit der Eindiffusion von Sauerstoff in eine Ag - Cd Legierung ist durch das erste FICKsche Gesetz bestimmt, wie bereits oben angeführt. Im Hinblick auf Gl. (17) kann man die Hilfsgröße η berechnen

$$\eta = \frac{c_{Cd}^{(o)} X}{c_O(gl,1)\, D_O} \frac{dX}{dt} \qquad (72)$$

Durch den Verbrauch an gelösten Sauerstoffatomen für die innere Diffusion muß allerdings das in Abb. 1 angegebene Auswertungsschema modifiziert werden. Um die notwendige Korrektur so klein als möglich zu machen, wurden die als Katalysator

benutzten Ag - Cd Legierungen einer Voroxydation von einer Stunde in reinem O_2 bei 400°C unterworfen. Die hierbei erzielten Schichtdicken X_1 ($\tilde{=} 36 \cdot 10^{-4}$ cm) wurden aus der Gewichtszunahme ermittelt. Das weitere Anwachsen auf X_2 in reagierenden $CO - O_2$ Gemischen wurde gleichfalls aus der Gewichtszunahme $\Delta m/A$ in einer passend gewählten Zeit Δt (0,5 - 1,5 Std.) ermittelt. Die Werte von $X_2 - X_1$ lagen dabei abhängig von der Gaszusammensetzung zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ - $8 \cdot 10^{-4}$ cm. Unter Benutzung der oben angegebenen Beziehung (5) kann man daher anstatt Gl. (72) schreiben

$$\eta = \frac{1}{2}(X_1 + X_2) \frac{\Delta m/A}{M_O \; D_O \; c_O(gl,1) \Delta t} \qquad (73)$$

wobei X_1 die Dicke der Zone innerer Oxydation nach einer Voroxydation in Sauerstoff ohne CO, X_2 die Dicke nach Verweilen in einem reagierenden $CO-O_2$ Gemisch und Δt die Zeit der Oxydation in diesem Gemisch sind. $D_O \; c_O(gl,1)$ ist nach früheren Messungen bekannt. Alsdann kann man $a_O(st)$ nach Gl. (14) berechnen.

Durch gleichzeitige Messungen des Umsatzes in der Gasphase ergibt sich eine Möglichkeit experimentell zu prüfen, ob eine Folge der Reaktion (1) und (2) ohne Anteil für Reaktion (3) bei den gewählten Versuchsbedingungen zutreffend ist. Unter Berücksichtigung der Bildung von O(ad) durch Dissoziation von O_2 nach Gl. (1) und des Verbrauches für CO_2-Bildung nach Gl. (2) und innere Oxydation kann man im stationären

Zustand die Molzahl an CO_2 pro Flächen- und Zeiteinheit unter Benutzung von Gl. (32) durch die folgende Gleichung berechnen

$$\left(\dot{n}_{CO_2}/A\right)_{berechnet} = 2\, k_1\, p_{O_2}^{1/2}(1-\eta^2) - \frac{\Delta m/A}{M_O\, \Delta t} \qquad (74)$$

wobei η durch Gl. (73) gegeben ist und die Werte von v_1 in der Abb. 6 (v_1 gegen η)abzulesen sind. Das zweite Glied (j_O) soll möglichst ein kleines Korrekturglied sein, d.h. $1/2\ (X_1 + X_2)$ soll verhältnismäßig groß sein, also entsprechend einer genügend langen Voroxydation.

Andererseits ist $\dot{n}_{CO_2}/A$ direkt meßbar. Die aus Gl. (74) berechneten Werte sind mit den unmittelbaren Messungen der Bildung von CO_2 zu vergleichen.

4. Versuchsergebnisse und Auswertung

Bei den Umsatzmessungen wurde einmal der Sauerstoffpartialdruck im wesentlichen gleich 1 atm gewählt und der Partialdruck an CO zwischen 0,0052 und 0,041 atm variiert, zum anderen p^o_{CO} = 0,0215 atm konstant vorgegeben und $p_{O_2}^o$ zwischen 0,1 und 0,98 atm variiert (vgl. Tabelle 3). Gleichzeitig wurde die stationäre Sauerstoffaktivität $a_O(st)$ nach Abschnitt IV.3. bestimmt. Da die beobachteten Werte von η in Tabelle 3 kleiner als 1 sind, liegen Abweichungen vom Gleichgewicht der Reaktion (1) vor. In Abb. 10 ist $a_O(st)$ als Funktion von $\bar{p}_{CO}$ für $p_{O_2} \cong$ 1 atm aufgetragen.

Tabelle 3

Ergebnisse der Umsatz- und inneren Oxydationsmessungen
1 At.% Cd - Ag, 400°C, $\dot{V}$ = 0,25 cm³/sec

$p^{o}_{CO} \cdot 10^{2}$ [atm]	$p^{o}_{O_2}$ [atm]	$p_{CO_2} \cdot 10^{2}$ [atm]	A [cm²]	η	$(\dot{n}_{CO_2}/A) \cdot 10^{10}$ [Mol CO_2/cm² sec] exp.	ber. nach Gl. (74)
4,07	0,959	0,43	12,4	0,34	35,4	19,7
4,07	0,959	0,37	12,9	0,31	29,3	20,0
4,07	0,959	0,38	13,1	0,23	29,8	21,3
3,00	0,970	0,30	13,2	0,52	23,2	16,9
3,00	0,970	0,36	14,5	0,42	25,4	18,4
3,00	0,970	0,32	11,6	0,35	28,2	19,2
1,06	0,989	0,21	14,7	0,70	14,6	11,6
1,06	0,989	0,23	16,6	0,75	14,1	9,8
0,52	0,995	0,11	16,5	0,87	6,8	4,5
0,52	0,995	0,12	16,2	0,83	7,6	6,0
2,15	0,978	0,26	13,1	0,57	20,4	15,4
2,15	0,978	0,29	12,8	0,52	23,1	17,1
2,15	0,978	0,32	16,8	0,68	19,7	12,2
2,15	0,978	0,20	10,6	0,63	19,4	13,6
2,15	0,50	0,19	12,9	0,58	15,1	9,9
2,15	0,50	0,20	12,3	0,46	16,6	13,3
2,15	0,50	0,24	15,2	0,52	16,1	11,3
2,15	0,21	0,17	12,9	0,36	13,4	10,3
2,15	0,21	0,12	11,8	0,43	10,4	8,6
2,15	0,10	0,09	13,1	0,24	7,1	6,4
2,15	0,10	0,10	12,9	0,28	7,9	6,1
2,15	0,10	0,11	12,0	0,19	9,4	7,5

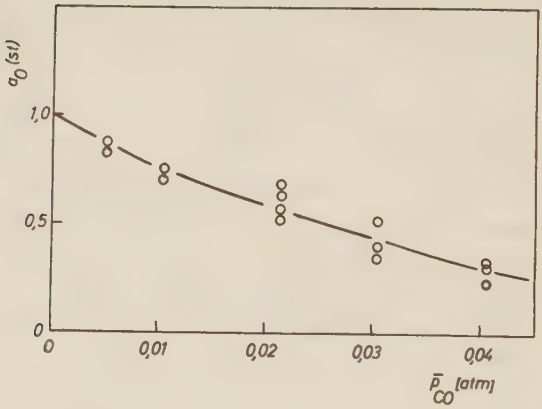

Abb. 10: Stationäre Sauerstoffaktivität $a_O(st)$ in Silber als Funktion von $\bar{p}_{CO}$ für $p_{O_2} \tilde{=} 1$ atm bei 400°C, $\dot{V} = 0{,}25$ cm³/sec

Die Partialdrucke am Ofeneingang sind durch den oberen Index ° gekennzeichnet. $\bar{p}_{CO} = p^{\circ}_{CO} - 1/2\, p_{CO_2}^{(Ende)}$ ist der Mittelwert des CO - Partialdrucks am Katalysator und $p_{CO_2}^{(Ende)}/p^{\circ}_{CO}$ der relative Umsatzgrad von CO.

Nach den Daten in den beiden letzten Spalten der Tabelle 3 ist die beobachtete Geschwindigkeit der CO_2 Bildung höher als die nach Gl. (74) berechnete Geschwindigkeit, wobei zunächst in Gl. (74) eine mögliche Reaktion zwischen CO(g) und O_2(ad) nach Reaktion (3) nicht in Rechnung gestellt ist.

Der Unterschied ist systematisch und größer als die Streuung der einzelnen Messungen. Im Falle von CdO in der Oberfläche des Silbers ist ein wesentlicher Beitrag zur Sauerstoffdissoziation im Vergleich zu dem Beitrag des Silbers

nicht zu erwarten. Es ist jedoch zu prüfen, ob das CdO zur CO - Oxydation einen Beitrag liefert, selbst wenn der Oberflächenanteil an CdO sehr klein ist. Das CdO ist ein n-Typ-Halbleiter, und die katalytische Wirkung von n-Typ-Halbleitern auf die CO-Oxydation ist bekanntlich gering[29]. Versuche an reinem CdO ergaben, daß es meßbare Umsätze bei unseren Versuchsbedingungen nur an sehr großen Oberflächen, etwa einige 100 cm^2, gibt. Der Beitrag des CdO in etwa 15 cm^2 Silberoberfläche ist deshalb vernachlässigbar klein.

Der Befund $(\dot{n}_{CO_2}/A)_{exp} > (\dot{n}_{CO_2}/A)_{ber}$ weist darauf hin, daß das Zusammenspiel der Reaktionen (1) und (2) für die CO_2 - Bildung zu erweitern ist. Im folgenden wird die Reaktion zwischen CO(g) und O_2(ad) nach Gl. (3) berücksichtigt.

Im Hinblick auf die Annahme von zwei verschiedenen Orientierungen von O_2(ad) nach Abschn. III.5 sollen für die Reaktion (3) zwischen CO und O_2(ad) folgende Parallelschritte in Betracht gezogen werden

$$CO(g) + O_{2(-)}(ad) = CO_2(g) + O(ad) + \square \qquad (3a)$$

$$CO(g) + O_{2(|)}(ad) = CO_2(g) + O(ad) \qquad (3b)$$

Die zugehörigen Geschwindigkeitsgleichungen unter Benutzung der Beziehungen für $\Gamma_{O_2(-)}$ und $\Gamma_{O_2(|)}$ in Abschnitt III.5 lauten

$$v_{3a} \sim p_{CO}\, \Gamma_{O_2(-)} \sim p_{CO} = k_{3a}\, p_{CO} \qquad (75)$$

$$v_{3b} \sim p_{CO}\, \Gamma_{O_2(|)} \sim p_{CO}\, p_{O_2}^{1/2} = k_{3b}\, p_{CO}\, p_{O_2}^{1/2} \qquad (76)$$

Für die gesamte CO_2 Bildungsgeschwindigkeit folgt

$$\dot{n}_{CO_2}/A = v_2 + v_{3a} + v_{3b} \qquad (77)$$

Als Stationaritätsbedingung für die Menge an adsorbierten Sauerstoffatomen erhält man

$$2\, v_1 + v_{3a} + v_{3b} = v_2 + \frac{\Delta m/A}{M_O\, \Delta t} \qquad (78)$$

Durch Subtraktion der Gl. (77) und (78) und Umgruppierung folgt

$$v_{3a} + v_{3b} = \frac{1}{2}\left(\frac{\dot{n}_{CO_2}}{A} - 2\, v_1 + \frac{\Delta m/A}{M_O\, \Delta t}\right) \qquad (79)$$

Nach Einsetzen der Ausdrücke für v_1, v_{3a} und v_{3b} nach Gl. (32), (75) und (76) sowie Division durch p_{CO} folgt

$$\frac{1}{2\, p_{CO}}\left[\frac{\dot{n}_{CO_2}}{A} - 2\, k_1\, p_{O_2}^{1/2}\,(1-\eta^2) + \frac{\Delta m/A}{M_O\, \Delta t}\right] = k_{3a} + k_{3b}\, p_{O_2}^{1/2} \qquad (80)$$

Bei Auftragung des links stehenden Ausdrucks

$$\frac{1}{2\,p_{CO}}\left[\left(\frac{\dot{n}_{CO_2}}{A}\right)_{exp} - \left(\frac{\dot{n}_{CO_2}}{A}\right)_{ber}\right] = \frac{\Delta\,\dot{n}_{CO_2}/A}{2\,p_{CO}}$$

gegen $p_{O_2}^{1/2}$ ist somit eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt k_{3a} und dem Steigungsmaß k_{3b} zu erwarten. Wie Abb. 11 zeigt,

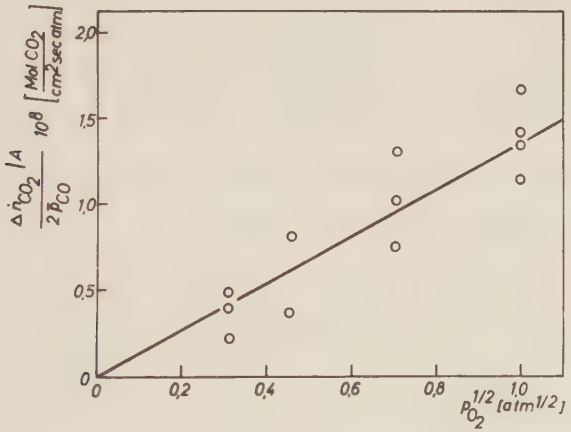

Abb. 11: Quotient $(\Delta\,\dot{n}_{CO_2}/A)/(2\bar{p}_{CO})$ aufgetragen gegen $p_{O_2}^{1/2}$ gemäß Gl. (80), für p_{CO}^{o} = 0,0215 atm

lassen sich die Meßwerte angenähert durch eine durch den Nullpunkt gehende Gerade darstellen. Somit folgt

$$k_{3a} \approx 0$$

$$k_{3b} \approx 1{,}3 \cdot 10^{-8}\ \text{Mol/cm}^2\ \text{sec atm}^{3/2}$$

Durch Addition entsprechender Seiten von Gl. (77) und (78) und Umgruppierung folgt

$$v_2 = \frac{1}{2}\frac{\dot{n}_{CO_2}}{A} + v_1 - \frac{1}{2}\frac{\Delta m/A}{M_0\,\Delta t} \qquad (81)$$

Unter Benutzung der Überlegungen in Abschn. III.5 Gl. (65) und (14) wird für die Teilgeschwindigkeit der Reaktion (2) gesetzt

$$v_2 \sim p_{CO}\,\Gamma_0 = k_2\frac{p_{CO}\,a_0}{p_{O_2}^{1/2}} = k_2\,p_{CO}\,\eta \qquad (82)$$

Nach Einsetzen der Ausdrücke für v_1 und v_2 nach Gl. (32) und (82) und Division durch $p_{CO}\,\eta$ folgt

$$k_2 = \frac{1}{p_{CO}\,\eta}\left[\frac{1}{2}\frac{\dot{n}_{CO_2}}{A} + k_1\,p_{O_2}^{1/2}(1-\eta^2) - \frac{1}{2}\frac{\Delta m/A}{M_0\,\Delta t}\right] \qquad (83)$$

mit dem gemittelten Zahlenwert

$$k_2 = 1.4 \cdot 10^{-7}\ \text{Mol/cm}^2\ \text{sec atm}$$

Die Fehlergrenzen der Zahlenwerte für k_2 und k_{3b} sind relativ groß, insbesondere für k_{3b}, da in die Berechnung dieses Wertes nach Gl. (80) die Differenz $(\dot{n}_{CO_2}/A)_{exp} - 2\,k_1\,p_{O_2}^{1/2}(1-\eta^2)$ eingeht. Trotz dieser Unsicherheit lassen sich die folgenden Aussagen machen:

a) Die CO_2 Bildung ist im wesentlichen durch die Reaktion (2) bestimmt, d.h. die Reaktion von adsorbierten Sauerstoffatomen O(ad) mit gasförmigem CO.

b) Die parallel zur Oberfläche liegenden adsorbierten Moleküle im Sinne der Reaktion (3a) liefern praktisch keinen Beitrag zur CO_2 Bildung.

c) Der Beitrag der Reaktion (3b), d.h. die Reaktion senkrecht adsorbierter Moleküle mit CO(g), ist nach numerischer Auswertung für $p_{O_2} \tilde{=} 1$ atm nur etwa 15% der gesamten CO_2 Bildung.

V. Messung der Geschwindigkeit der CO-Oxydation an reinem Silber

Umsatzmessungen an reinem Silber ergaben im wesentlichen gleiche Werte wie an Ag - Cd Legierungen. Die Ergebnisse sind in den Abb. 12 und 13 mitgeteilt. Durch eine gesonderte Ver-

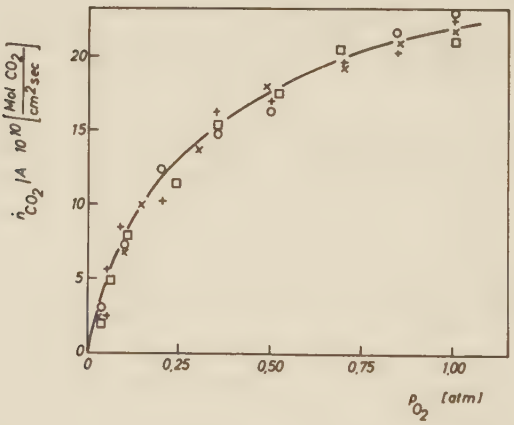

Abb. 12: Geschwindigkeit der CO_2 Bildung $\dot{n}_{CO_2}/A$ als Funktion von p_{O_2} für p^{o}_{CO} = 0,0215 atm bei 400°C an reinem Ag, $\dot{V}$ = 0,25 cm^3/sec, A = 25 cm^2

suchsreihe wurde in Einklang mit anderen Autoren[30,31] festgestellt, daß Gegenwart von CO_2 bis zu einem Partialdruck von 0,05 atm auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Einfluß ist.

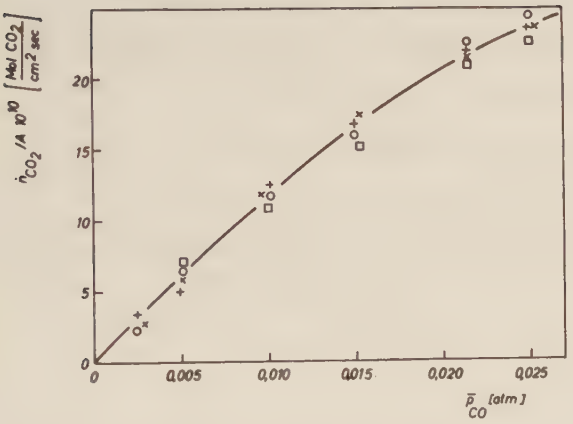

Abb. 13: Geschwindigkeit der CO_2 Bildung $\dot{n}_{CO_2}/A$ als Funktion von $\bar{p}_{CO}$ für $p_{O_2} \approx 1$ atm bei 400°C an reinem Ag, $\dot{V} = 0{,}25\ cm^3/sec$, $A = 25\ cm^2$

Nach den Ergebnissen von Abschn. IV ist die Geschwindigkeit der CO_2 Bildung durch die Summe der Geschwindigkeiten der Reaktionen (2) und (3) gegeben, also nach Gl. (76) und Gl. (82) zu

$$\dot{n}_{CO_2}/A = v_2 + v_{3b} = k_2\, p_{CO}\left(\eta + \frac{k_{3b}}{k_2}\, p_{O_2}^{1/2}\right) \qquad (84)$$

In Gl. (84) ist die Hilfsgröße $\eta = a_O/p_{O_2}^{1/2}$ durch die Stationaritätsbedingung (78) gegeben. Nach Einsetzen der Ausdrücke v_1, v_2 und v_{3b} unter Vernachlässigung von v_{3a} erhält man

$$2\, k_1\, p_{O_2}^{1/2}(1-\eta^2) + k_{3b}\, p_{CO}\, p_{O_2}^{1/2} = k_2\, p_{CO}\, \eta \qquad (85)$$

Gl. (85) kann man nach η auflösen und das Ergebnis in Gl. (84) einsetzen. Derart erhält man das Geschwindigkeitsgesetz als Funktion der Partialdrucke der Reaktionsteilnehmer.

Auflösung von Gl. (85) nach η ergibt:

$$\eta = \frac{(2\,k_1 + k_{3b}\,p_{CO})\,p_{O_2}^{1/2}}{\left[(\tfrac{1}{2}\,k_2\,p_{CO})^2 + 2\,k_1\,p_{O_2}(2\,k_1 + k_{3b}\,p_{CO})\right]^{1/2} + \tfrac{1}{2}\,k_2\,p_{CO}} \qquad (86)$$

Damit folgt

$$\frac{\mathring{n}_{CO_2}}{A} = k_2\,p_{CO}\,p_{O_2}^{1/2} \cdot \left\{ \frac{2\,\frac{k_1}{k_2} + \frac{k_{3b}}{k_2}\,p_{CO}}{\left[(\tfrac{1}{2}\,p_{CO})^2 + \frac{2\,k_1\,p_{O_2}}{k_2}\left(2\,\frac{k_1}{k_2} + \frac{k_{3b}}{k_2}\,p_{CO}\right)\right]^{1/2} + \tfrac{1}{2}\,p_{CO}} + \frac{k_{3b}}{k_2} \right\} \qquad (87)$$

Gemäß Gl. (87) erhält man eine sehr verwickelte Abhängigkeit der CO-Oxydationsgeschwindigkeit von p_{O_2} und p_{CO}.

Folgende Grenzfälle sind beachtenswert:

1. Für hinreichend kleine Partialdrucke von p_{CO} wird $\eta \tilde{=} 1$, d.h., es ist angenähert Gleichgewicht für die Sauerstoffdissoziations-Reaktion (1) eingestellt. Dann erhält man aus Gl. (84)

$$\frac{\dot{n}_{CO_2}}{A} \simeq k_2\, p_{CO}\left(1 + \frac{k_{3b}}{k_2}\, p_{O_2}^{1/2}\right) \quad \text{falls } \eta \simeq 1 \qquad (88)$$

2. Für hohe CO-Partialdrucke und kleine Sauerstoffpartialdrucke überwiegt das Glied $\frac{1}{2}\, k_2\, p_{CO}$ in der eckigen Klammer im Nenner von Gl. (86), und man erhält

$$\eta \simeq \frac{(2\, k_1 + k_{3b}\, p_{CO})\, p_{O_2}^{1/2}}{k_2\, p_{CO}} \ll 1 \qquad (89)$$

und somit gemäß Gl. (84)

$$\frac{\dot{n}_{CO_2}}{A} \simeq 2(k_1 + k_{3b}\, p_{CO})\, p_{O_2}^{1/2} \qquad \text{falls } \eta \ll 1 \qquad (90)$$

Für den ersten Grenzfall ist die Geschwindigkeit im wesentlichen durch die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen CO und O(ad) nach Reaktion (2) bestimmt und daher proportional p_{CO} und nur schwach abhängig von p_{O_2}, sofern $p_{O_2} < 1$ atm.

Für den zweiten Grenzfall ist hingegen die Geschwindigkeit im wesentlichen durch die Geschwindigkeit der Sauerstoffdissoziation nach (1) bestimmt und daher im wesentlichen proportional $p_{O_2}^{1/2}$ und nur wenig abhängig von p_{CO} entsprechend dem zusätzlichen Beitrag von Reaktion (3).

Um den Einfluß von Unsicherheiten in den Absolutwerten der Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_2 und k_{3b} infolge von

Unterschieden in der Rauhigkeit verschiedener Katalysatorproben zu eliminieren, wurden zur Prüfung von Gl. (87) Quotienten des Umsatzes $\dot{n}_{CO_2}/A$ für die in den Abb. 12 und 13 angegebenen Partialdrucke von CO und O_2 zum Umsatz eines Standardversuches mit $p^o_{CO} = 0{,}02$ atm und $p^o_{O_2} = 0{,}98$ atm einmal aus experimentellen Daten berechnet, zum anderen nach Gl. (87) unter Benutzung der Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten

$$k_1/k_2 = 8{,}35 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{1/2}$$

und

$$k_{3b}/k_2 = 9{,}30 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-1/2}$$

berechnet. Die in Tabelle 4 mitgeteilten Werte von "beobachteten" und "berechneten" Quotienten stimmen befriedigend überein, so daß innerhalb unvermeidlicher Fehlergrenzen Gl. (87) bestätigt ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaktion $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$ ist in der Abb. 14 dargestellt. Die Messungen wurden zwischen 360 - 507°C ausgeführt. Dabei ergab sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von 10,7 kcal/Mol.

Vorstehende Versuchsergebnisse sind mit Messungen anderer Autoren an Silber als Katalysator wegen Verschiedenheit der Versuchsbedingungen nicht ohne weiteres vergleichbar. Im wesentlichen gleichartige Bedingungen wurden in der Arbeit von SCHWAB und GOSSNER[32] benutzt, nach deren Ergebnissen die

Tabelle 4

Vergleich der nach Gl. (87) berechneten und gemessenen Umsätze

p_{O_2} [atm]	p_{CO} [atm]	$\left[\frac{\dot{n}_{CO_2}/A}{(\dot{n}_{CO_2}/A)_{Stand}}\right]_{ber}$	$\left[\frac{\dot{n}_{CO_2}/A}{(\dot{n}_{CO_2}/A)_{Stand}}\right]_{exp}$
0,98	0,02	1,00	1,00
0,85	0,02	0,94	0,97
0,70	0,02	0,89	0,90
0,50	0,02	0,76	0,77
0,35	0,02	0,69	0,64
0,20	0,02	0,53	0,59
0,10	0,02	0,44	0,39
0,975	0,0250	1,11	1,07
0,985	0,0150	0,78	0,82
0,990	0,0100	0,61	0,58
0,995	0,0050	0,34	0,37
0,9975	0,0025	0,18	0,16

Geschwindigkeit der Bildung von CO_2 bei 370°C proportional dem Produkt der Partialdrucke an CO und O_2 ist. Dieser Befund stimmt nicht mit den in dieser Arbeit erhaltenen Versuchsergebnissen und der allgemeinen Gl. (87) bzw. den hieraus für Grenzfälle abgeleiteten Gl. (88) und (90) überein. Ein Grund für den Mangel an Übereinstimmung kann nicht angegeben werden.

Die von ISHIVATARI und CHITANI[33] erhaltenen Versuchsergebnisse für Temperaturen zwischen 353 und 460°C entsprechen

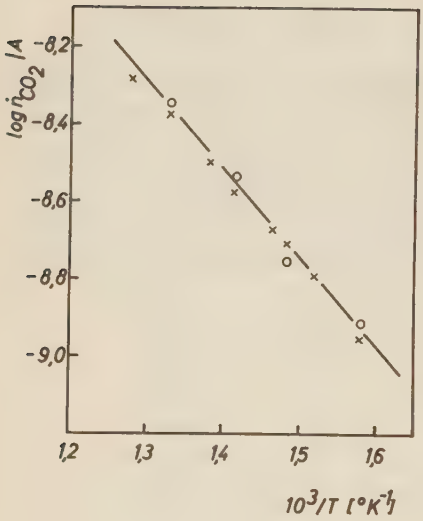

Abb. 14:

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der CO-Oxydation an reinem Silber,
$p^o_{CO} = 0{,}0215$ atm,
$p_{O_2} \approx 1$ atm,
$A = 25$ cm^2

einem Zeitgesetz mit einer gebrochenen Potenz des Sauerstoffdrucks. Die mitgeteilten Daten reichen jedoch zu einem Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit im einzelnen nicht aus.

BENTON und BELL[30] haben gefunden, daß zwischen 80 und 140°C die Geschwindigkeit unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck und proportional p_{CO} ist. In diesem Temperaturbereich ist jedoch die Bildung eines Oberflächenfilms von Ag_2O nicht auszuschließen, so daß ein Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nur bedingt möglich ist, auch wenn die Versuche von BENTON und BELL formal durch Gl. (88) dargestellt werden können.

VI. Schlußbemerkungen

Das in Gl. (84) und (86) angegebene Zeitgesetz für die Geschwindigkeit der CO - Oxydation ist schrittweise aus den Ergebnissen von unabhängigen Messungen der Sauerstoffdissoziation und der stationären Sauerstoffaktivität $a_O(st)$ in reagierenden $CO - O_2$ Gemischen erhalten worden. Ein so komplexes Zeitgesetz ist kaum durch eine Auswertung von Messungen der CO - Oxydationsgeschwindigkeit als Funktion von p_{CO} und p_{O_2} unmittelbar zu erhalten. Die vorstehende Untersuchung zeigt also die große Bedeutung unabhängiger Messungen einzelner Reaktionsschritte und der Messung der stationären Sauerstoffaktivität. Analoge Untersuchungen für andere Reaktionen sind wünschenswert, auch wenn die in dieser Arbeit benutzten Hilfsuntersuchungen nicht ohne weiteres auf andere Reaktionen und Katalysatortypen angewandt werden können.

Das vorstehende Reaktionsschema mit einem Zusammenspiel der Reaktionen (1), (2) und (3) ist zunächst unabhängig von den in Abschn. III.5 entwickelten speziellen Modellvorstellungen über den Zustand adsorbierter Sauerstoffmoleküle, deren Achse parallel oder senkrecht zur Metalloberfläche orientiert sein kann. Eine andersartige Deutung der Proportionalität der Geschwindigkeit der O_2 - Dissoziation mit $p_{O_2}^{1/2}$ würde daher zunächst keine Änderung des Reaktionsschemas mit den Teilreaktionen (1), (2) und (3) erfordern.

VII. Zusammenfassung

Die Geschwindigkeit der Sauerstoffdissoziation $O_2(g) \rightleftarrows 2\ O(ad)$ an Silber bei 400°C wurde als Funktion des Sauerstoffdrucks in der Gasphase und der Sauerstoffaktivität in der Oberfläche durch Messung der Geschwindigkeit der inneren Oxydation einer Ag - Cd Legierung bestimmt. Im Anfangsstadium ist die Geschwindigkeit angenähert proportional der Quadratwurzel aus dem äußeren Sauerstoffdruck. Zur Deutung der empirischen Geschwindigkeitsgleichung wird angenommen, daß O_2 Moleküle in zwei verschiedenen Zuständen (parallel und senkrecht zur Oberfläche adsorbiert) auftreten und in erster Linie senkrecht zur Oberfläche adsorbierte Sauerstoffmoleküle je ein adsorbiertes Sauerstoffatom und ein gelöstes Sauerstoffatom liefern.

Durch Messung der stationären Sauerstoffaktivität in der Oberfläche von Silber als Katalysator während der Reaktion $2\ CO(g) + O_2(g) = 2\ CO_2(g)$ und gleichzeitige Umsatzmessungen lassen sich Aussagen über den Mechanismus der Oxydation von Kohlenmonoxid machen. Der Gesamtvorgang kann durch das Zusammenspiel folgender Teilreaktionen

$$O_2(g) \rightleftarrows 2\ O(ad)$$

$$2[O(ad) + CO(g) = CO_2(g)]$$

$$O_2(ad) + CO(g) = CO_2(g) + O(ad)$$

beschrieben werden.

VIII. Literatur

1) M. POLÁNYI, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 27, 142 (1921); 35, 561 (1929).

2) C. WAGNER und K. HAUFFE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 409 (1939).

3) H. KOBAYASHI und C. WAGNER, J. Chem. Phys. 26, 1609 (1957).

4) S. STOTZ, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 37 (1966).

5) E. BECHTOLD, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 328 (1965).

6) H.-J. SCHÖNNAGEL und C. WAGNER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 699 (1965).

7) C. WAGNER und K. HAUFFE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 172 (1938).

8) S. STOTZ, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 769 (1966).

9) E.M. OTTO, J. Electrochem. Soc. 113, 643 (1966).

10) F.N. RHINES und A.H. GROBE, Trans. AIME 147, 318 (1942).

11) L.D. PETHE, Dissertation, Bombay 1965.

12) G. BÖHM und M. KAHLWEIT, Acta Met. 12, 641 (1964).

13) J.P. COUGHLIN, Bureau of Mines, Bulletin 542, 13 (1954) (US Government Printing Office, Washington, D.C.).

14) C.E. BIRCHENALL und C.H. CHENG, Trans. AIME 185, 428 (1949).

15) W. EICHENAUER und G. MÜLLER, Z. Metallkunde 53, 321 (1962); 53, 700 (1962).

16) C. WAGNER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 772 (1959).

17) R.A. RAPP, Acta Met. 9, 730 (1961).

18) J. BÉNARD, L'Oxydation des Métaux, Bd. 1, S. 169-170, Gauthiers-Villars et Cie., Paris, 1962.

19) O. KUBASCHEWSKI und B.E. HOPKINS, Oxidation of Metals and Alloys, second Edition, Butterworths, London, 1962.

20) A.E. JENKINS, J. Inst. Metals 84, 1 (1955).

21) C. WAGNER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 775 (1966).

22) G.K. BORESKOV, Disc. Faraday Soc. 41, 263 (1966).

23) F.H. BUTTNER, E.R. FUNK und H. UDIN, J. Phys. Chem. 56, 657 (1952).

24) A.W. CZANDERNA, J. Phys. Chem. 68, 2765 (1964).

25) K. MÜLLER, Z. Naturforsch. 20a, 153 (1965).

26) V.E. OSTROVSKII und M.I. TEMKIN, Kinetika i Kataliz 7, 529 (1966) (russ.), (Kinetics and Catalysis 7, 466 (1966), engl. Übersetzg.).

27) P.F. CORNAZ, J.H.C. van HOOFF, F.J. PLUIJM und G.C.A. SCHUIT, Disc. Faraday Soc. 41, 290 (1966).

28) H.H. VOGE, J. Phys. Chem., im Druck.

29) G.M. SCHWAB und J. BLOCK, Z. physik. Chem., N.F. 1, 42 (1954).

30) A.F. BENTON und R.T. BELL, J. Am. Chem. Soc. 56, 501 (1934).

31) B.W. BRADFORD, J. Chem. Soc. (London) 1934, 1276.

32) G.M. SCHWAB und K. GOSSNER, Z. physik. Chem., N.F. 16, 39 (1958).

33) T. ISHIVATARI und T. CHITANI, J. Chem. Soc. Japan 65, 13 (1944), (Chem. Abstr. 41, 3354 (1947)).

Lebenslauf

Am 5.5.1935 wurde ich, László IMRE, in Kevermes/Ungarn als Sohn des Zimmermannes Pál IMRE und seiner Ehefrau Jozefa, geb. HAJÓS, geboren.

Ich bin ungarischer Staatsbürger.

Nach der Volksschulzeit in Kevermes besuchte ich das staatliche J. Bacsányi Gymnasium in Csongrád, wo ich im Juni 1953 das Abitur bestand. Von 1953 bis 1958 studierte ich an der Technischen Hochschule in Veszprém. Die Diplom-Arbeit, "Über die thermische Zersetzung des Eisen(II)-oxalats", habe ich am Lehrstuhl für analytische Chemie unter Leitung von Herrn Professor Dr. Gy. STRAUB ausgeführt und die Diplomprüfung am 21.4.1958 bestanden.

Nach dem Diplom war ich drei Jahre Hilfsassistent am Lehrstuhl für analytische Chemie in Veszprém und im Institut für technische Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften in Budapest, in dem ich von 1961 bis 1963 als Assistent tätig war. Während dieser Zeit habe ich auch ein Studium von vier Semestern in der Radiochemie an der Technischen Hochschule in Budapest abgeschlossen.

Ab 12.9.1963 bin ich mit einer Unterbrechung von Januar bis September 1965 eines Ungarnaufenthaltes Stipendiat im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen. Seit August 1966 arbeite ich an der vorliegenden Arbeit unter

Leitung von Herrn Professor Dr. C. WAGNER und studiere an der Georg-August-Universität Göttingen.

Während meines Studiums hörte ich Vorlesungen bei den Herren Professoren: P. BENEDEK, E. BERECZKY, J. BERTHY, E. BODOR, L. FEJES-TOTH, Gy. GOLL, A. HALÁSZ, L. IMRE, I. KOVÁCS, A. LÁSZLÓ, E. NEMECZ, K. POLINSZKY, Á. RETEZÁR, Gy. STRAUB,
O. GLEMSER, P. HAASEN, H.-U. HARTEN, K. HAUFFE, W. JOST und C. WAGNER.

Veröffentlichungen

1. J. NEUGEBAUER, L. IMRE und T. MILLNER,
Zwei Entstehungswege des ß-Wolframs und seine von Fremdstoffen verursachten Eigenschaften,
Festkörperphysik, S. 227-233, Akad. Verlag, Berlin 1961.

2. J. NEUGEBAUER, T. MILLNER und L. IMRE,
Neue Untersuchungen über das ß-Wolfram,
Tungsram techn. Mitteilungen 2, 56 (1961).

3. J. NEUGEBAUER, L. IMRE und T. MILLNER,
Untersuchungen über die Reichweite des auf verschiedenen Wegen hergestellten aktiven Wasserstoffes bei Atmosphärendruck,
Acta Chimica Hung. 34, 469 (1962).

4. T. MILLNER und L. IMRE,
Über das Auftreten von atomarem Wasserstoff bei der Oxydation von amalgamiertem Aluminium durch Wasserdampf bei Zimmertemperatur,
Z. anorg. allgem. Chem. 326, 101 (1963).

5. P. GADÓ und L. IMRE,
$WO_{2,95}$, a new phase with shear structure in the W-O system,
Acta Chimica Hung. 46, 165 (1965).

6. L. IMRE und M. KAHLWEIT,
Über die Kinetik der Ausscheidung bei der Auslagerung abgeschreckter Blei-Silber Legierungen,
Z. f. Metallk. 57, 402 (1966).

7. L. IMRE und M. KAHLWEIT,
Über den Tracer-Diffusionskoeffizienten von Blei in zweiphasigen Blei-Silber Kristallen,
Z. f. Metallk. 58, 111 (1967).